JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN

VON

ERNST VON MEYER.

BAND 81.

LEIPZIG, 1910.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Inhalt
des einundachtzigsten Bandes.

(Neue Folge.)

Erstes und zweites Heft.

(21. Dezember 1909.)

Seite

Aus dem Laboratorium für Farbenchemie und Färberei-Technik der Technischen Hochschule zu Dresden.

Hans Th. Bucherer und Ernst F. Sonnenburg: Über die Einwirkung schwefligsaurer Salze auf aromatische Amino- und Hydroxylverbindungen. 8. Mitteilung. Über das Verhalten der Hydrazine, insbesondere des Phenylhydrazins bei den Sulfitreaktionen 1

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

98. Ernst Mohr: 2. Mitteilung über lactonähnliche Anhydride acylierter Aminosäuren. Über das Lacton der Benzoyl-α-aminoisobuttersäure, bearbeitet in Gemeinschaft mit Th. Geis 49

C. Willgerodt und Wilhelm Hambrecht: Darstellung von Säuren und Säureamiden aus Phenylalkylketonen durch Behandlung mit gelbem Schwefelammonium . . 74

Felix Epstein: Über die Kondensation der para-Oxybenzoesäure mit Formaldehyd 85

Bericht der internationalen Atomgewichtskommission für 1909 93

Drittes und viertes Heft.

(3. Februar 1910.)

Wilhelm Steinkopf: Beiträge zur Kenntnis des Einflusses negativer Atome und Atomgruppen bei Derivaten des

218294

Seite

Acetonitrils und Acetamids. VII. Mitteilung über aliphatische Nitrokörper 97

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Würzburg.

I. Fritz Reitzenstein und Georg Stamm: Einwirkung von Dinitrophenylpyridinchlorid auf merkurierte Amine 150

II. Fritz Reitzenstein und Georg Stamm: Die Einwirkung von 1,2,4-Chlorbinitrobenzol auf Pyridinbasen 160

III. Fritz Reitzenstein und Georg Stamm: Über die Janovskysche Reaktion der Dinitrokörper und die von Bittosche Reaktion der Aldehyde und Ketone mit aromatischen Verbindungen 167

Frédéric Reverdin: Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure auf einige aromatische Nitramine 177

Gustav Heller: Über den Einfluß von Hydroxylionen bei der Azokuppelung. II 184

L. Tschugaeff: Eine Bemerkung zur Abhandlung von Kötz und Grethe: „Über das $\Delta^{1,5}$-Dihydrophenol usw. . . 188

Wilhelm Siepermann: Das Sieden als Überwindung der Schwere 190

C. Schall: Bemerkung zu einer Fußnote der Herren M. Busch, Gustav Blume und Ernst Pungs in ihrer Abhandlung: „Zur Kenntnis des Carbodiphenylimids“ . . . 191

Fünftes und sechstes Heft.

(22. Februar 1910.)

Wilhelm Steinkopf: Beiträge zur Kenntnis des Einflusses negativer Atome und Atomgruppen bei Derivaten des Acetonitrils und Acetamids. VII. Mitteilung über aliphatische Nitrokörper (Schluß) 193

Eug. Bamberger: Herrn G. Hellers neueste Versuche auf dem Gebiet der Anthranilchemie. (17. Mitteilung über Anthranil) 254

E. Böcker: Über terpen- und sesquiterpenfreie ätherische Öle 266

Christian Johannes Hansen: Über Temperatur- und Druckbestimmung bei Vakuumdestillation 282

Siebentes Heft.

(14. März 1910.)

Seite

Eduard Jordis und P. Lincke: Beiträge zur Kenntnis der Metall-Silicate. III. Über die Umsetzung zwischen Natriumsilicat- und Eisenchloridlösungen 289

P. Petrenko-Kritschenko: Über die Carbonylgruppe in statu nascendi 314

A. Heiduschka: Über Para-Toluolsulfinsäure 320

L. F. Iljin: Über die Einwirkung von Zinkoxyd auf Tannin 327

Achtes und neuntes Heft.

(4. April 1910.)

Max Guthzeit und Erich Hartmann: Zur Bildung neuer Cykloverbindungen aus Dicarboxylglutaconsäureäthylester 329

C. Willgerodt und Theodor Scholtz: Darstellung von Kohlenwasserstoffen, Säuren, Säureamiden und Thiophenen durch Einwirkung von Schwefelammonium auf fettaromatische Ketone 382

Stanislaus Leskiewicz: Untersuchungen des festen Bestandteiles des Terpentins von Pinus silvestris, des aus demselben dargestellten und des französischen Kolophoniums 403

A. Bogojawlenski und J. Narbutt: Bemerkung zur Abhandlung: „Beiträge zur Darstellung und Kenntnis des Essigäthers von J. Habermann und H. Brezina“ . 420

Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Christiania.

Erling Schreiner: Über einige Kohlenwasserstoffe der Diphenylreihe 422

Zehntes Heft.

(23. April 1910.)

F. Krafft: Die Dampfstauungen v. Rechenbergs beim Vakuum des Kathodenlichts als Beweismittel für die neue Verdampfungstheorie 425

F. Krafft: Das Sieden im Vakuum als Atmosphärenbildung 425

Seite

Mitteilungen aus dem Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule zu Darmstadt.

VII. H. Finger und W. Zeh: Eine neue Synthese von Benzoylenharnstoff 466

VIII. H. Finger: Alkylierung des Cyananilid-o-carbonsäureesters 470

Elftes und zwölftes Heft.

(28. Mai 1910.)

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

99. Ernst Mohr: 3. Mitteilung über lactonähnliche Anhydride acylierter Aminosäuren. (Bearbeitet in Gemeinschaft mit Fr. Stoschein) 473

100. Theodor Curtius und Heinrich Melsbach: Über die Einwirkung von Alkalien auf aromatische Säurehydrazide. (Ausgeführt von Hrn. Dr. Rissom) 501

101. E. Ebler und E. Schott: Diammoniumhexafluosilicat, $(N_2H_5)HSiF_6$, und Diammoniumhexafluotitanat, $(N_2H_5)_2TiF_6 + H_2O$ 552

Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Christiania.

Erling Schreiner: Über einige Derivate von Äthyl- und Isopropylbenzol 557

R. Fanto und M. J. Stritar: Schüttelemulsionen 564

Eug. Bamberger: Berichtigung 568

Aus dem Laboratorium für Farbenchemie und Färberei-Technik der Technischen Hochschule zu Dresden.

Über die Einwirkung schwefligsaurer Salze auf aromatische Amino- und Hydroxylverbindungen.

8. Mitteilung.

Über das Verhalten der Hydrazine, insbesondere des Phenylhydrazins bei den Sulfitreaktionen;

von

Hans Th. Bucherer und Ernst F. Sonnenburg.

A. Theoretischer Teil.

Die Veranlassung zu vorliegender Arbeit bildete der von H. Bucherer und F. Seyde [1]) kürzlich ausgeführte Gedanke, an Stelle der Alphyl- und Arylamine, die Hydrazine in die Sulfitreaktion einzuführen.

Bucherer und Seyde beschränkten sich bei ihren Untersuchungen auf Phenyl- und Tolylhydrazin, die sie auf β-Oxynaphtoësäure und β-Naphtol in Gegenwart von Bisulfit einwirken ließen, während H. Bucherer und M. Schmidt [2]) in einer weiteren Arbeit die Anwendung der Naphtylhydrazine in Betracht zogen. Wir haben uns bei unseren vorliegenden Untersuchungen mit Phenylhydrazin, Diphenylhydrazin und Hydrazin in ihrer Wirkung auf Naphtalinderivate und Farbstoffe in Gegenwart von Bisulfit beschäftigt.

---

[1]) H. Bucherer u. F. Seyde, dies. Journ. [2] 77, 403.

[2]) H. Bucherer u. M. Schmidt, dies. Journ. [2] 79, 369 ff.

I. Einwirkung von Phenylhydrazin und Bisulfit auf Naphtalinderivate mit einer auxochromen Gruppe.

Als Bucherer und Seyde auf β-Oxynaphtoësäure bzw. β-Naphtol Phenylhydrazin und Bisulfit einwirken ließen, erhielten sie nicht das zunächst erwartete Phenylnaphtylhydrazin von der Formel $\beta\text{-}C_{10}H_7\text{-}NH\text{-}NH\text{-}C_6H_5$, sondern als isolierbares Reaktionsprodukt eine Sulfonsäure, welche beim Erwärmen mit Mineralsäuren leicht in einen schwefelfreien Körper, in das von Schöpff zuerst dargestellte 2,1-Phenonaphtocarbazol, überging.[1])

Aus früheren Untersuchungen Bucherers und seiner Mitarbeiter hatte sich die auffallende Tatsache ergeben, daß die der Gleichung

$$R\text{—}OSO_2Na + H_2N.C_6H_5 \longrightarrow R.NH.C_6H_5 + NaHSO_3$$

entsprechende Sulfitreaktion in Anwendung auf die α-Reihe versagt. Bei unseren Untersuchungen der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Amine und Phenole der α-Reihe (bzw. die entsprechenden Schwefligsäureester) zeigte sich jedoch, daß die Reaktion hier ebenso leicht vonstatten geht, wie bei den Derivaten der β-Reihe.

Die Reaktion verläuft bei den bisher untersuchten Derivaten des Naphtalins mit einer auxochromen Gruppe nicht einheitlich:

Bei Derivaten der α-Reihe bleibt, bis auf die wichtigen Ausnahmen des α-Naphtols und der 1,5-Naphtylaminsulfonsäure, die Reaktion bei der Phase der Hydrazo-N-sulfonsäuren,

$$R.NH.N(SO_3Na).C_6H_5 \text{ bzw. } R.N(SO_3Na).NH.C_6H_5,$$

stehen.

Eine derartige Verbindung konnte isoliert und genauer untersucht werden. (Siehe: Kondensation unter 2.)

In den übrigen untersuchten Fällen gelang es, durch Behandlung der primären Reaktionsprodukte, also dieser Hydrazo-N-sulfonsäuren, mit Alkali die betreffenden Benzolazonaphtalinsulfonsäuren, $C_6H_5.N{=}N.C_{10}H_6.SO_3Na$, bzw. das Benzolazo-α-naphtalin, $C_6H_5.N{=}N.C_{10}H_7$, selbst zu erhalten. Durch Einwirkung von Mineralsäuren entstehen teils, unter Abspaltung

---

[1]) Ber. 29, 265.

von Ammoniak und Schwefelsäure, die Kernsulfonsäuren der Carbazole, teils, durch eine Art Benzidinumlagerung, Diaminokörper.

Wenn es auch nicht in allen Fällen gelang, diese Diaminokörper zu isolieren, sondern in einzelnen Fällen nur als wahrscheinlich vorhanden nachzuweisen, so dürfte in der Entstehung der Hydrazodisulfonsäuren und der daraus herstellbaren Azo- und Carbazolsulfonsäuren eine neue Stütze für die Richtigkeit des von Bucherer und Seyde aufgestellten Reaktionsschemas zu erblicken sein.

Was die von uns untersuchten Sulfonsäuren der β-Reihe anbetrifft, so ließen sich die primär entstehenden Reaktionsprodukte aus noch zu erörternden Gründen nicht isolieren; doch war durch die Tatsache, daß bei der Behandlung derselben mit Alkalien kernsulfonierte Carbazolsulfonsäuren erhalten wurden, ohne daß, wie man auch hätte annehmen können, nur die geringsten Spuren von Azokörpern entstanden, bewiesen, daß es sich bei den primären Reaktionsprodukten durchwegs um Carbazol-N-sulfonsäuren handelt, daß also der Reaktionsverlauf nicht wie bei den meisten α-Derivaten beim Hydrazokörper stehen bleibt, sondern bis zur intramolekularen Indolkondensation weiter geht.

Schmidt und Bucherer haben bereits gezeigt, daß es möglich ist, die am Carbazol-N hängende Sulfongruppe auch mittels Alkalien abzuspalten, und zwar am Beispiel der β-Phenonaphtocarbazol-N-sulfonsäure.[1])

Das α-Naphtol und die 1,5-Naphtylaminsulfonsäure, bei welchen die Entstehung eines isolierbaren Hydrazokörpers nicht nachgewiesen werden konnte, scheinen im Sinne der β-Derivate, also unter Carbazolbildung, zu reagieren.

1. Einwirkung auf α-Naphtol.

Die aus α-Naphtol entstehende α-Phenonaphtocarbazol-N-sulfonsäure läßt sich nicht wie die entsprechende β-Verbindung aussalzen und dadurch in kristallinischer Form gewinnen, sondern sie nimmt dabei eine ölige Beschaffenheit an.

Die Entstehung eines in Äther und Benzol löslichen Körpers neben der obenerwähnten wasserlöslichen Sulfonsäure

[1]) Bucherer u. Schmidt, dies. Journ. [2] 79, 414.

deutet auf eine direkte Bildung von α-Phenonaphtocarbazol hin. Auch war es möglich, Spuren eines bei dieser Kondensation entstehenden Diaminokörpers nachzuweisen. Das α-Phenonaphtocarbazol wurde zuerst von Kym[1]) durch Reduktion des Thiophenyl-α-naphtylamins mit Kupferpulver bei 280° hergestellt. Später erhielten Japp und Maitland[2]) durch Erhitzen von Phenylhydrazin mit Phenylhydrazinchlorhydrat und α-Naphtol diesen in schönen weißen Blättchen kristallisierenden, bei 225° schmelzenden Körper.

2. Einwirkung auf 1,4-Naphtylamin- und 1,4-Naphtolsulfonsäure.

Während beim α-Naphtol die Bildung einer N-Sulfonsäure des Carbazols angenommen wurde, ließ sich bei der Kondensation sowohl der Naphthionsäure als auch der 1,4-Naphtolsulfonsäure schon bei den ersten Versuchen erkennen, daß hier die Reaktion nur bis zum Hydrazokörper vorschreitet, da die Behandlung des festen Reaktionsproduktes mit Alkali die Azokörper leicht zum Vorschein brachte.

Die Tatsache, daß sich schon beim Erhitzen des Reaktionsproduktes mit verdünnter Salzsäure verhältnismäßig reichliche Mengen von Phenylhydrazin nachweisen ließen, wurde anfangs lediglich der Anwesenheit der Phenylhydrazin-N-sulfonsäure, $C_6H_5.NH.NH.SO_3Na$, zugeschrieben, welche, wie Bucherer und Schmidt[3]) nachwiesen, aus Bisulfit und Phenylhydrazin in wäßriger Lösung leicht entsteht und deren störendes Vorhandensein daher bei allen derartigen Kondensationen mit Phenylhydrazin und Bisulfit nachweisbar war.

Im vorliegenden Falle gelang es, die Hydrazo-N-sulfonsäure infolge ihrer Aussalzbarkeit von der Phenylhydrazin-N-sulfonsäure zu trennen. Durch Alkali ließ sie sich in Benzolazo-α-naphtalinsulfonsäure überführen, ein Beweis für die Hydrazobindung und das Vorhandensein mindestens einer im Kern befindlichen Sulfongruppe, die übrigens auffallend leicht während der Reaktion eine teilweise Abspaltung erfährt.

---

[1]) Ber. 23, 2465.
[2]) Chem. Centralbl. 1901, II, S. 427.
[3]) A. a. O. S. 402.

Der Hydrazokörper wurde ferner der Einwirkung starker Salzsäure bei Wasserbadtemperatur unterworfen; als Zerfallprodukte wurden: Diaminophenylnaphtalinsulfonsäure, α-Naphtol, α-Phenonaphtocarbazol und salzsaures Phenylhydrazin unzweifelhaft festgestellt.

Die Diaminosulfonsäure scheint, aus einer Art Benzidinumlagerung resultierend, die Konstitution eines o,p-Diamins zu besitzen, da eine längere Einwirkung von konzentrierter Salzsäure im Einschlußrohre bei etwa 150° eine Abspaltung der Kernsulfogruppe ermöglichte, wobei nicht die Bildung von α-Phenonaphtocarbazol, sondern der freien, an ihren Eigenschaften erkennbaren Diaminobase vor sich ging.

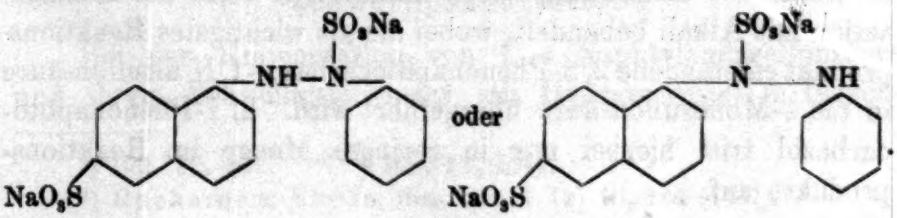
Es ist im Hinblicke auf die Ähnlichkeit der mittels Schäffersalz erhältlichen Disazofarbstoffe wahrscheinlich, daß dieselbe Diaminosulfonsäure sich aus der bisher unbekannten Benzolazo-α-naphtalinsulfonsäure, $C_6H_5.N{=}N.C_{10}H_6.SO_3H$, durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure herstellen läßt.

3. Einwirkung auf 1,5-Naphtylaminsulfonsäure.

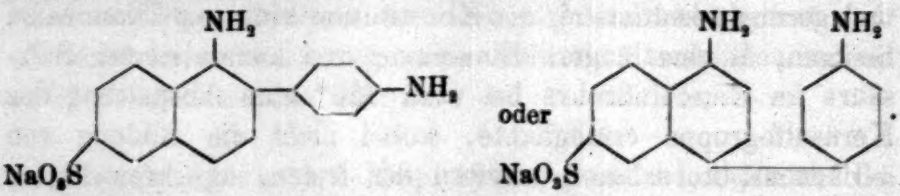
Das primäre Reaktionsprodukt ließ sich nicht von der Phenylhydrazin-N-sulfonsäure trennen. Es wurde daher davon Abstand genommen, es im reinen Zustande zu isolieren. Man darf wohl in Anbetracht ihres Verhaltens gegen Alkali, wobei nur Spuren eines vorhandenen Hydrazokörpers nachzuweisen waren, sowie ihres Verhaltens gegen Mineralsäuren, wobei in der Hauptsache eine Carbazolkernsulfonsäure gebildet wurde, annehmen, daß es sich im wesentlichen um eine N-Sulfonsäure des Phenonaphtocarbazols handelt.

4. Einwirkung auf 1,6-Naphtylaminsulfonsäure.

Die Kondensation verläuft hier wieder ähnlich wie bei der 1,4-Naphtylamin- und 1,4-Naphtolsulfonsäure. Es entsteht ein Hydrazokörper, etwa von der Formel:

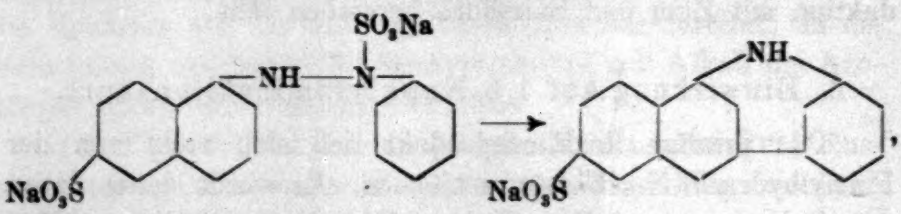


Man erhält bei der Behandlung desselben mit Alkali benzolazo-α-naphtalin-6-sulfonsaures Natrium. Die Konstitution jenes Körpers wurde überdies noch sicherer durch die Reduktion desselben mit Zinn und Salzsäure festgestellt, wobei ganz wie im Falle der 1, 4-Benzolazo-α-naphtalinsulfonsäure eine Diaminophenylnaphtalinsulfonsäure entsteht:



Die Bildung von Benzolazo-α-naphtalin konnte hier wegen der in der 6-Stellung festsitzenden, schwer abspaltbaren Sulfongruppe nicht erwartet werden.

Bei der Einwirkung von Mineralsäuren auf das Reaktionsprodukt entsteht die α-Phenonaphtocarbazol-6-sulfonsäure,



und neben ihr die 1, 6-Naphtolsulfonsäure.

Als Nebenreaktion konnte die Bildung von Spuren einer Diaminosulfonsäure, welche jedenfalls von der obenerwähnten, aus 1, 6-Benzolazo-α-naphtalinsulfonsäure erhaltenen Diaminosulfonsäure verschieden war, beobachtet werden.

5. Einwirkung auf 2, 1-Naphtylaminsulfonsäure und 2, 1-Naphtolsulfonsäure.

Da sich hier, ebenso wie bei den nachfolgenden Kondensationsprodukten aus β-Naphtalinderivaten, eine Trennung von der Phenylhydrazin-N-sulfonsäure nicht bewerkstelligen ließ, so wurde das Reaktionsgemisch unmittelbar nach der Kondensation mit Alkali behandelt, wobei die als wichtigstes Reaktionsprodukt entstandene 2, 3-Phenonaphtocarbazol-1, N-disulfonsäure in die 1-Monosulfonsäure übergeführt wird. 2, 1-Phenonaphtocarbazol tritt hierbei nur in geringer Menge im Reaktionsprodukte auf.

Einen Konstitutionsbeweis für die 2,3-Phenonaphtocarbazolsulfonsäure liefert ihr Verhalten gegen Salzsäure. Sie ist nämlich gegen die Einwirkung verdünnter Salzsäure beständig, während sie, mit konzentrierter Salzsäure bei erhöhter Temperatur behandelt, das durch seine Eigenschaften und seinen Schmelzpunkt identifizierte 2, 3-Phenonaphtocarbazol liefert.

Dieses 2, 3-Phenonaphtocarbazol ist zuerst von Graebe und Knecht aus dem Steinkohlenteer isoliert[1]) und später aus β-Phenylnaphtylamin synthetisch dargestellt worden[2]), eine Tatsache, die übrigens die Möglichkeit, daß β-Derivate ausnahmsweise nach der 3-Stellung reagieren können, gleichfalls beweist. Die Bildung eines Azokörpers konnte nicht nachgewiesen werden.

6. Einwirkung auf 2, 6-Naphtolsulfonsäure.

Das Resultat dieses Versuches war die Gewinnung einer Phenonaphtocarbazol-6-sulfonsäure, die aus einer bisher nicht isolierbaren N-Sulfonsäure mittels Alkali erhalten werden konnte.

7. Einwirkung auf 2, 3, 6-Naphtoldisulfonsäure.

Während die R-Säure bzw. ihr Schwefligsäureester in Gegenwart von Bisulfit mit aromatischen Aminen nicht unter Bildung von arylierten β-Naphtylaminsulfonsäuren zu reagieren vermag[3]), wurde mit Phenylhydrazin mit Leichtigkeit eine Kondensation erreicht, die zunächst wohl zu einer N-Sulfonsäure führt.

Durch Behandlung des Reaktionsproduktes mit Alkali wurde, ohne daß die Bildung eines Azokörpes beobachtet werden konnte, die Carbazol-3, 6-disulfonsäure erhalten.

II. Einwirkung von Hydrazobenzol auf 1,4-Naphtylaminsulfonsäure und 1,4-Naphtolsulfonsäureschwefligsäureester.

Bei der Kondensation von 1, 4-Naphtylaminsulfonsäure und ihrem Schwefligsäureester mit Hydrazobenzol in Gegen-

---

[1]) Ber. 12, 341. [2]) Ber. 12, 2242.

[3]) Bucherer u. Seyde, dies. Journ. [2] 75, 266 (1907).

wart von Bisulfit entstanden nur Azobenzol, Benzidin und eine Benzidinsulfonsäure; eine Kondensation des Hydrazobenzols mit der Sulfonsäure und ihrem Schwefligsäureester findet also nicht statt.

Umsetzung von Azobenzol mit Sulfit.

Die bei dem vorstehend beschriebenen Kondensationsversuch mit Hydrazobenzol erhaltene Benzidinsulfonsäure wies anscheinend eine große Ähnlichkeit mit der von Spiegel aus Azobenzol durch Umsetzung mit Ammoniumbisulfit in alkoholischer Lösung dargestellten Benzidin-N-monosulfonsäure auf.[1])

Es wurde zunächst versucht, ein Resultat durch Umsetzung von Azobenzol mit Natriumbisulfit in wäßriger Lösung zu erreichen, wobei aber neben Benzidin nur eine geringe Menge Benzidin-N-monosulfonsäure gewonnen wurde; doch gelang es, die Entstehung einer Hydrazobenzolmonosulfonsäure als Zwischenphase mit einiger Wahrscheinlichkeit nachzuweisen. Die Bildung der Benzidinsulfonsäure aus Azobenzol durchläuft also folgende Phasen:

$$C_6H_5.N{=}N.C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5.NH{-}N(SO_3Na).C_6H_5 \longrightarrow H_2N.H_4C_6{-}C_6H_4.NH.SO_3Na.$$

Die Einwirkung von Ammoniumsulfit + Ammoniak lieferte eine recht befriedigende Ausbeute an Benzidinmonosulfonsäure, welche mit der aus Hydrazobenzol und Bisulfit erhaltenen Sulfonsäure als vollkommen identisch erkannt wurde. Daß dem Körper wirklich die Konstitution einer Benzidin-N-sulfonsäure zukommt, ließ sich durch die Abspaltung der Sulfongruppe mittels Salzsäure und die Bildung von Benzidinsulfat zeigen. Es ist also die Spiegelsche Säure irrtümlicherweise im „Beilstein“[2]) als Kernsulfonsäure beschrieben.

III. Einwirkung von Hydrazin auf Sulfit. Kondensation von Hydrazin mit 1, 4-Naphtolsulfonsäure in Gegenwart von Bisulfit.

Nachdem Phenyl- und Diphenylhydrazin zur Kondensation mit Naphtalinderivaten herangezogen worden waren, lag es

---

[1]) Ber. 18, 1479.

[2]) Beilstein, Bd. IV, S. 963.

nahe, auch das Hydrazin[1]) selbst in den Kreis dieser Untersuchungen zu ziehen.

Es wurde dabei an folgende Reaktionen gedacht:

$$R.OH \longrightarrow R.OSO_2.Na \longrightarrow R.NH.NH_2$$
$$R.O.SO_2Na + R.NH.NH_2 \longrightarrow R.NH.NH.R.$$

Demnach sollten also zunächst Monoarylhydrazine und daraus Diarylhydrazine entstehen, welche unter der Einwirkung des Bisulfits weiterer Umwandlungen zu Carbazolen, Diaminen usw. fähig sein können.

Bucherer und Schmidt[2]) zeigten bereits, daß Hydrazin auf Bisulfit in wäßriger Lösung unter Schwefelabscheidung reduzierend einwirkt und daß dabei wahrscheinlich Thiosulfat entsteht.

Ein Versuch, auf dem Wasserbad unter Anwendung von Hydrazinsulfat und neutralem Sulfit in wäßriger Lösung ausgeführt, ergab bei starker Schwefligsäureentwicklung ein nahezu gänzliches Verschwinden des Hydrazins, neben einer durch Reduktion verursachten Schwefelabscheidung. Ein Zusatz von Alkali verminderte die Schwefelabscheidung; durch Zusatz von $1^1/_2$ Mol. Alkali konnte sie verhindert werden, wobei aber die Zerstörung des Hydrazins noch rascher vor sich ging.

Ein Versuch, Hydrazinsulfat mit neutralem Sulfit und Alkali auf β-Naphtol einwirken zu lassen, ergab keine Kondensation des Hydrazins mit β-Naphtol, was aber wohl zum großen Teile auf die Schwerlöslichkeit des β-Naphtols zurückzuführen ist.

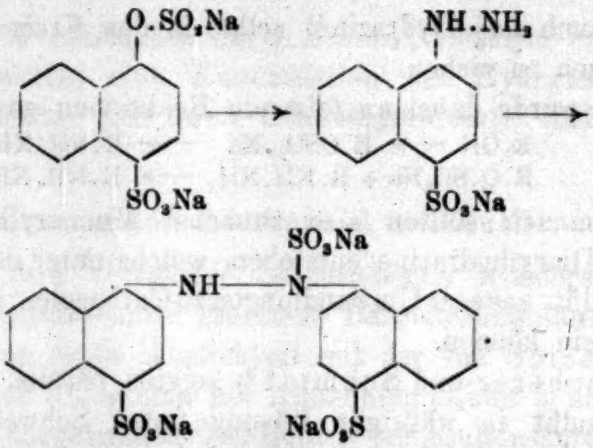
Dagegen wurde bei einem Versuch, 1, 4-Naphtolsulfonsäure mit Hydrazinsulfat bei Gegenwart von Sulfit in schwach ammoniakalischer Lösung zu kondensieren, ein lösliches Reaktionsprodukt erhalten, welches durch eine alkalische Behandlung in 1, 1′-Azonaphtalin-4, 4′-disulfonsäure überführbar war.

Man darf wohl annehmen, daß den obigen Ausführungen gemäß Hydrazin auf 1, 4-Naphtolsulfonsäure bzw. deren Schwefligsäureester unter Bildung von α-Naphtylhydrazin-4-sulfonsäure einwirkt und daß dann dieses aromatische Hydrazin mit einem zweiten Molekül 1, 4-Naphtolsulfonsäure bzw. deren Schwefligsäureester zu einer N-Sulfonsäure der Dinaphtylhydrazindisulfonsäure zusammentritt:

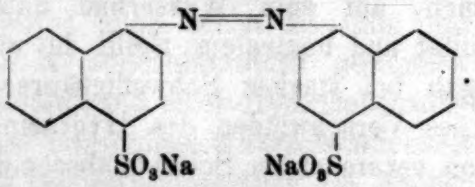
---

[1]) Vgl. Franzen, Habilitationsschrift 1904.

[2]) Dies. Journ. [2] 79, 378 u. 401 f.



Durch die Wirkung des Alkalis wird unter Abspaltung von Bisulfit die 1, 1′-Azonaphtalin-4, 4′-disulfonsäure[1]) erzeugt:



IV. Einwirkung von Phenylhydrazin und Bisulfit auf Naphtalinderivate mit zwei auxochromen Gruppen.

Die Versuche wurden zunächst an der 1-Amino-2-naphtol-4-sulfonsäure durchgeführt.

Das Resultat war ein überraschendes: Es schied sich ein festes, intensiv gelb gefärbtes Reaktionsprodukt aus einer stark gelb gefärbten Lösung aus. Die Reaktion gestaltete sich um so ergiebiger, ein je größerer Überschuß an Phenylhydrazin vorhanden war. Die Bildung eines Schwefligsäureesters der 1, 2, 4-Aminonaphtolsulfonsäure als Zwischenkörper konnte deutlich nachgewiesen werden.

Die beiden gelben Reaktionsprodukte zeigten, voneinander getrennt, ein sehr verschiedenes Verhalten.

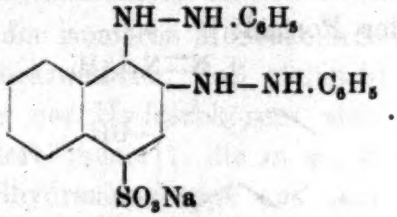
Vor allem wurde der feste, grünstichig gelb gefärbte Körper einer genaueren Untersuchung unterworfen. Gegen Alkali in der Kälte durchaus beständig, gab er beim längeren Erhitzen mit Natronlauge einen blaustichig roten, schwer löslichen Farbstoff, der sich in heißer Salzsäure mit intensiv blauvioletter Farbe auflöste.

---

[1]) Bucherer u. Schmidt, a. a. O. S. 390 ff.

Eine Behandlung des schwer löslichen festen Körpers mit starker Salzsäure bewirkte Phenylhydrazinabspaltung, während eine Schwefelsäureabspaltung nicht beobachtet werden konnte.

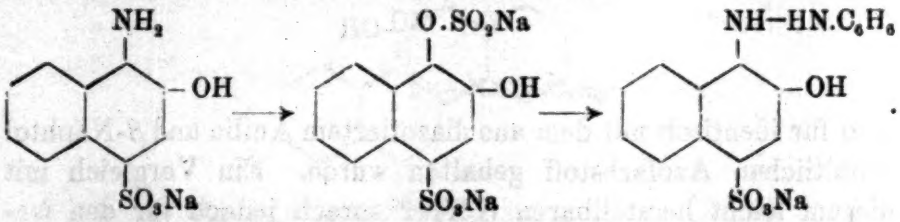
Man darf wohl annehmen, daß ihm folgende Formel zukommt:



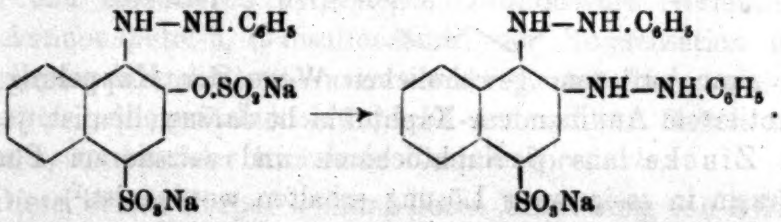
Die Analyse bestätigte diese Annahme.

Den Reaktionsverlauf, soweit er der Bildung dieses festen Körpers entspricht, kann man sich wohl folgendermaßen vorstellen:

Unter Vermittelung des Schwefligsäureesters kondensiert sich die 1, 2-Aminonaphtol-4-sulfonsäure mit 1 Mol. Phenylhydrazin zunächst zu dem Hydrazokörper:

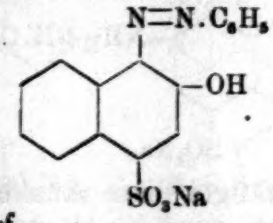


Durch die Einwirkung des Bisulfits nun entsteht wiederum ein Ester, der sich mit einem zweiten Mol. Phenylhydrazin zu dem Dihydrazokörper kondensiert:



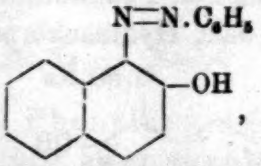
Die Entstehung von Zwischenphasen mit Sulfongruppen am Hydrazin-N ist natürlich nicht ausgeschlossen und der hier in den Formeln wiedergegebene Reaktionsverlauf nur als ein schematischer gedacht. Doch besitzt die Annahme des Verlaufes der Reaktion in zwei Phasen im Hinblick auf das Verhalten des oben erwähnten löslichen gelben Produktes eine große Wahrscheinlichkeit.

Das lösliche gelbe Kondensationsprodukt, das sich in der Mutterlauge neben noch unveränderter Aminonaphtolsulfonsäure vorfand, ging bei der Behandlung mit Alkali bereits bei gewöhnlicher Temperatur in einen schwer löslichen gelbstichig roten Farbstoff über, der mit ziemlicher Sicherheit als β-Naphtolazofarbstoff von der Formel:

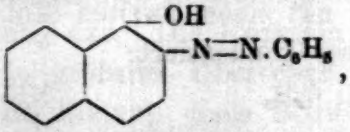


angesehen werden darf.

Neben diesem sulfonierten Azokörper entstand, unter dem eigentümlich lockernden Einfluß der Reaktion, ein schwefelfreier Azofarbstoff, der zunächst für einen Farbstoff von der Konstitution:



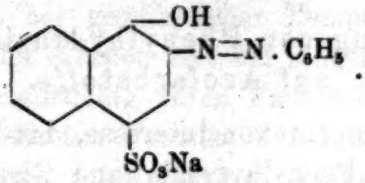
also für identisch mit dem aus diazotiertem Anilin und β-Naphtol erhältlichen Azofarbstoff gehalten wurde. Ein Vergleich mit diesem leicht herstellbaren Körper sprach jedoch für den isomeren α-Naphtolfarbstoff von der Formel:



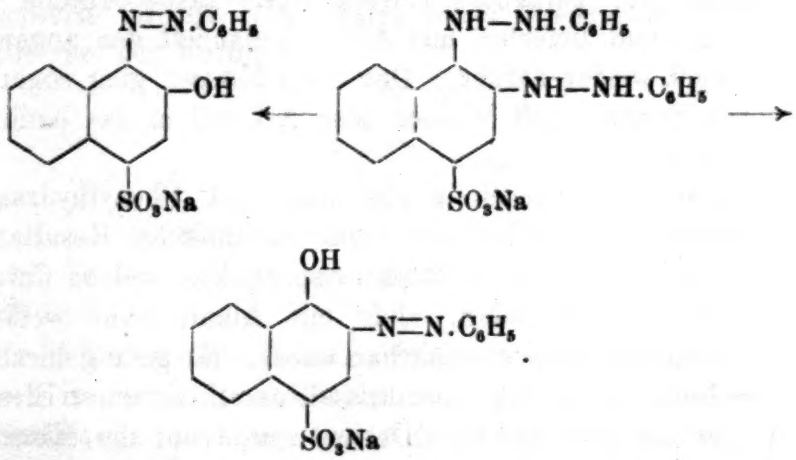
der zwar auf dem gewöhnlichen Wege der Kuppelung von diazotiertem Anilin mit α-Naphtol nicht darzustellen ist, jedoch von Zincke aus β-Naphtochinon und salzsaurem Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung erhalten worden ist.[1])

Dieser α-Naphtolfarbstoff legte auch die Entstehung eines 1, 4-Naphtolsulfonsäurefarbstoffes nahe. Tatsächlich wurde auch bei der Behandlung des leicht löslichen Reaktionsproduktes mit Alkali ein α-Naphtol-4-sulfonsäureazofarbstoff isoliert, welcher dem oben beschriebenen β-Naphtol-4-sulfonsäure-Azofarbstoff isomer ist:

[1]) Ber. 16, 1563.



Die Bildung der isomeren Monoazofarbstoffe ist möglicherweise darauf zurückzuführen, daß vielleicht unter dem Einflusse des Alkalis der Hydrazokörper sich nach zwei Richtungen hin verändert, indem 1. die in α-, 2. die in β-Stellung befindliche Phenylhydrazinogruppe aus dem Molekül entfernt wird:

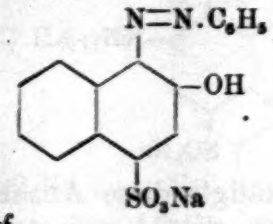


Als weiteres Beispiel eines Naphtalinderivates mit zwei auxochromen Gruppen wurde eine aus R-Säure durch Nitrosieren und Reduzieren hergestellte Disulfonsäure (vermutlich 1, 2-Aminonaphtol-3, 6-disulfonsäure) der Kondensation mit Phenylhydrazin und Bisulfit unterworfen. Es entstanden gleichfalls zwei gelb gefärbte, als leicht und schwer löslich bezeichnete, voneinander trennbare Reaktionsprodukte.

Diese beiden Körper konnten durch Einwirkung von Alkali in rote Azofarbstoffe von unterschiedlichem Verhalten gegen heiße Salzsäure übergeführt werden.

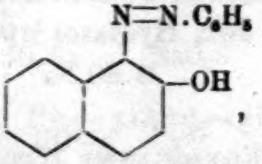
Nach den bei der Kondensation von 1, 2, 4-Aminonaphtolsulfonsäure gegebenen Erläuterungen erscheint es daher zulässig, für den vorliegenden Fall die Bildung eines Monohydrazins und eines Dihydrazins anzunehmen, welche den stufenweisen Reaktionsverlauf bezeichnen.

Das lösliche gelbe Kondensationsprodukt, das sich in der Mutterlauge neben noch unveränderter Aminonaphtolsulfonsäure vorfand, ging bei der Behandlung mit Alkali bereits bei gewöhnlicher Temperatur in einen schwer löslichen gelbstichig roten Farbstoff über, der mit ziemlicher Sicherheit als β-Naphtolazofarbstoff von der Formel:

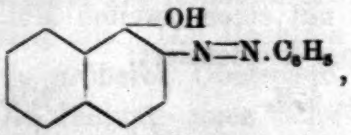


angesehen werden darf.

Neben diesem sulfonierten Azokörper entstand, unter dem eigentümlich lockernden Einfluß der Reaktion, ein schwefelfreier Azofarbstoff, der zunächst für einen Farbstoff von der Konstitution:



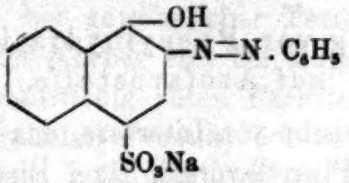
also für identisch mit dem aus diazotiertem Anilin und β-Naphtol erhältlichen Azofarbstoff gehalten wurde. Ein Vergleich mit diesem leicht herstellbaren Körper sprach jedoch für den isomeren α-Naphtolfarbstoff von der Formel:



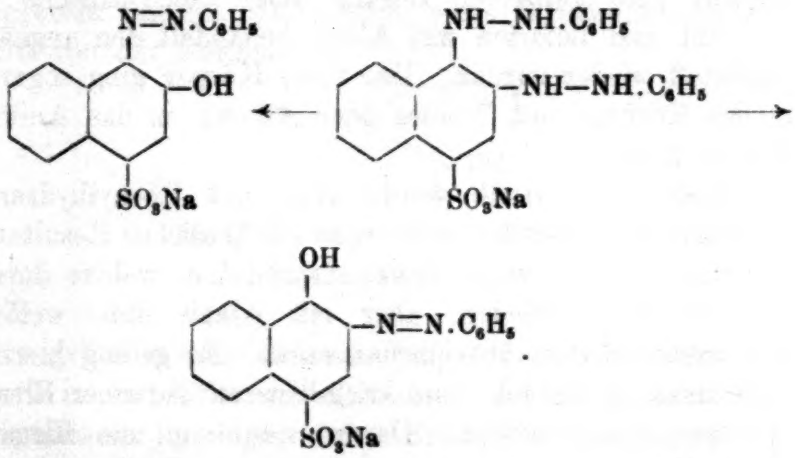
der zwar auf dem gewöhnlichen Wege der Kuppelung von diazotiertem Anilin mit α-Naphtol nicht darzustellen ist, jedoch von Zincke aus β-Naphtochinon und salzsaurem Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung erhalten worden ist.[1])

Dieser α-Naphtolfarbstoff legte auch die Entstehung eines 1, 4-Naphtolsulfonsäurefarbstoffes nahe. Tatsächlich wurde auch bei der Behandlung des leicht löslichen Reaktionsproduktes mit Alkali ein α-Naphtol-4-sulfonsäureazofarbstoff isoliert, welcher dem oben beschriebenen β-Naphtol-4-sulfonsäure-Azofarbstoff isomer ist:

[1]) Ber. 16, 1563.



Die Bildung der isomeren Monoazofarbstoffe ist möglicherweise darauf zurückzuführen, daß vielleicht unter dem Einflusse des Alkalis der Hydrazokörper sich nach zwei Richtungen hin verändert, indem 1. die in α-, 2. die in β-Stellung befindliche Phenylhydrazinogruppe aus dem Molekül entfernt wird:



Als weiteres Beispiel eines Naphtalinderivates mit zwei auxochromen Gruppen wurde eine aus R-Säure durch Nitrosieren und Reduzieren hergestellte Disulfonsäure (vermutlich 1, 2-Aminonaphtol-3, 6-disulfonsäure) der Kondensation mit Phenylhydrazin und Bisulfit unterworfen. Es entstanden gleichfalls zwei gelb gefärbte, als leicht und schwer löslich bezeichnete, voneinander trennbare Reaktionsprodukte.

Diese beiden Körper konnten durch Einwirkung von Alkali in rote Azofarbstoffe von unterschiedlichem Verhalten gegen heiße Salzsäure übergeführt werden.

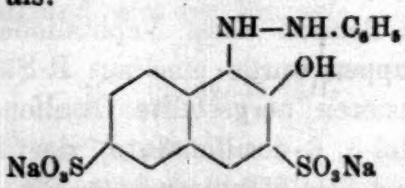
Nach den bei der Kondensation von 1, 2, 4-Aminonaphtolsulfonsäure gegebenen Erläuterungen erscheint es daher zulässig, für den vorliegenden Fall die Bildung eines Monohydrazins und eines Dihydrazins anzunehmen, welche den stufenweisen Reaktionsverlauf bezeichnen.

VI. Einwirkung von Phenylhydrazin und Bisulfit auf Azofarbstoffe.

Es schien nunmehr von Interesse, das Verhalten von Azofarbstoffen gegen Phenylhydrazin und Bisulfit einer näheren Betrachtung zu unterziehen.

Als leicht zugänglich wurde zuerst der aus diazotiertem Anilin und R-Salz erhältliche Monoazofarbstoff der Einwirkung von Phenylhydrazin und Bisulfit unterworfen. Es trat eine lebhafte Reaktion ein, nach kurzem Erhitzen auf dem Wasserbade schied sich ein gelber kristallinischer Körper aus einer intensiv gelb gefärbten Lösung aus. Beide Anteile wurden getrennt nnd lieferten mit Alkali behandelt den angewandten Farbstoff wieder zurück. Der feste Körper ging sogar durch bloßes Erhitzen mit Wasser oder Alkohol in das Anilindiazo-R-Salz über.

Derselbe Versuch wurde statt mit Phenylhydrazin mit Hydrazin durchgeführt und ergab ein ähnliches Resultat, nämlich die Bildung zweier Reaktionsprodukte, welche durch ihre Löslichkeit verschieden, aber mit Alkali ohne weiteres in Anilindiazo-R-Salz überführbar waren. Es gelang hierbei, das feste Reaktionsprodukt umzukristallisieren und einer Elementaranalyse zu unterwerfen. Daraus wurde auf die Konstitution dieses Produktes als:



geschlossen.

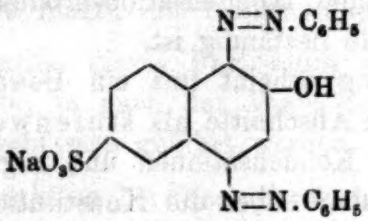
Der Versuch mit dem aus diazotiertem Anilin und Schäffersalz erhaltenen roten Monoazofarbstoff ließ eine wesentlich tiefer greifende Einwirkung erkennen.

Schon unter dem Einflusse niedriger Temperaturen oder bei ganz kurzer Einwirkung höherer Temperaturen schied sich bei der Kondensation von Anilindiazoschäffersalz mit Phenylhydrazin und Bisulfit ein kristallisierendes gelbes schwer lösliches Reaktionsprodukt aus, welches eine gewisse Ähnlichkeit mit dem aus 1, 2-Aminonaphtol-4-sulfonsäure auf analogem Wege erhaltenen zeigte.

Gegen Alkali bei gewöhnlicher Temperatur anscheinend beständig, liefert der Körper erst bei längerem Erhitzen einen schwer löslichen blaustichig roten Farbstoff, der sich, gleich dem aus dem erwähnten Produkt der 1, 2, 4-Aminonaphtolsulfonsäure erhaltenen roten Farbstoff, in heißer Salzsäure mit blauvioletter Farbe auflöste.

Bei der Untersuchung des alkalischen Filtrats ließ sich eine Abspaltung von Phenylhydrazin sowie einer am Stickstoff sitzenden Sulfogruppe nachweisen.

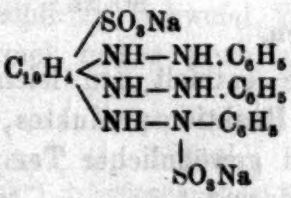
Die Analyse des roten Farbstoffes ergab Zahlen, welche in Verbindung mit seinen Eigenschaften sowie seiner Entstehungsweise für die Konstitution eines Disazofarbstoffes vielleicht von der Formel:



sprechen.

Der gelbe, schwer lösliche Körper wird durch verdünnte Salzsäure in der Kälte scheinbar nicht verändert, tatsächlich aber spaltet er geringe, beim Erwärmen sogar reichliche Mengen Phenylhydrazin ab, eine Reaktion, welche in geringem Maße auch schon beim Erhitzen mit Wasser eintritt; er erscheint demnach unbeständiger als das aus der 1, 2, 4-Aminonaphtolsulfonsäure erhaltene Reaktionsprodukt. Eine Verschiedenheit zeigen beide Körper auch in ihrem Verhalten gegen konzentrierte Salzsäure sowie gegen konzentrierte Schwefelsäure.

Die Analyse des Produktes ergab das Verhältnis von Stickstoff zu Schwefel 3 : 1 oder vielmehr 6 : 2, was auf eine Verbindung von der Formel:



schließen läßt.

Der andere Anteil des Reaktionsproduktes aus Anilindiazoschäffersalz, die intensiv gelb gefärbte Lösung, lieferte bei der Behandlung mit Alkali bereits bei Zimmertemperatur das Ausgangsmaterial zurück.

Um die Bedingungen der Reaktion genauer festzustellen, wurde dieselbe in zwei Phasen ausgeführt.

Anilindiazoschäffersalz wurde zunächst lediglich der Einwirkung von Bisulfit unterworfen, wobei ein festes gelbes leicht lösliches Reaktionsprodukt entstand, welches bereits bei gewöhnlicher Temperatur das Ausgangsmaterial zurückbildete.

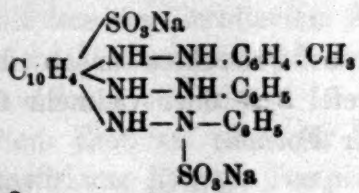
Durch bloßes Erhitzen mit Phenylhydrazin in wäßriger Lösung ließ es sich nicht kondensieren, sondern es lieferte erst bei einem Zusatz überschüssigen Bisulfits das bekannte schwer lösliche gelbe Kondensationsprodukt, welches gegen Alkali in der Kälte beständig ist.

Dieser Vorgang scheint uns ein Beweis für den schon im vorhergehenden Abschnitte als stufenweise beschriebenen Verlauf derartiger Kondensationen und zugleich eine Bestätigung unserer Annahme über die Konstitution des schwer löslichen Hydrazokörpers zu sein.

Ein dem eben beschriebenen analoger Versuch wurde mit Rotöldiazoschäffersalz unternommen.

Die Kondensation mit Phenylhydrazin und Bisulfit ergab einen ähnlichen gelben schwer löslichen, gegen Alkali bei gewöhnlicher Temperatur beständigen Körper, welcher mit dem erwähnten Reaktionsprodukt aus Anilindiazoschäffersalz in allen charakteristischen Eigenschaften fast vollkommen übereinstimmt.

Die Analyse ergab Zahlen, welche sich mit Rücksicht auf die Entstehung des Körpers der Formel:



am besten anschließen.

Die Mutterlauge enthielt den leicht löslichen gelb gefärbten Anteil des Reaktionsproduktes, welcher auf Zusatz von Alkali schon bei gewöhnlicher Temperatur in den roten Ausgangsfarbstoff überging.

Die Kondensation von Xylidindiazo-R-Salz mit Phenylhydrazin und Bisulfit lieferte gleichfalls einen schwer löslichen, mit Alkali bei Zimmertemperatur unveränderlichen Körper und einen leicht löslichen, schon in der Kälte mittels Alkali in Xylidindiazo-R-Salz überführbaren Körper.

Eine nähere Untersuchung der Reaktionsprodukte wurde unterlassen; es genügte die Feststellung, daß bei dieser Kondensation im wesentlichen ein ähnlicher Vorgang wie im Falle des Anilindiazoschäffersalzes eintritt.

Im Anschlusse an die Prüfung der genannten Monoazofarbstoffe schien es angezeigt, auch das Verhalten eines Disazofarbstoffes gegen Phenylhydrazin und Bisulfit näher zu untersuchen. Es wurde hierzu das Naphtolblauschwarz[1]) gewählt.

Die Kondensation dieses Farbstoffes mit Phenylhydrazin und Bisulfit konnte, je nach der Wahl der Bedingungen, zu verschiedenen Ergebnissen geführt werden.

Wurde die Reaktion bei Wasserbadtemperatur ausgeführt, so ging der blauschwarze Farbstoff allmählich in ein leicht lösliches, intensiv gelbrot gefärbtes Reaktionsprodukt über, welches nicht isoliert werden konnte, aber durch Erwärmen mit Alkali sich in einen schwerer löslichen, von Naphtolblauschwarz verschiedenen, jedoch Wolle gleichfalls schwarz färbenden Körper überführen ließ, der auch durch sein merkwürdiges Verhalten gegen Alkalien und Säuren von dem Ausgangsmaterial zu unterscheiden war.

Erhitzte man Naphtolblauschwarz mit Phenylhydrazin und Bisulfit nur kurze Zeit auf offener Flamme, so konnte die Entstehung jenes eben erwähnten neuen blauschwarzen Farbstoffes direkt erzielt werden, ohne daß die Bildung eines gelbroten löslichen Zwischenproduktes beobachtet wurde.

Eine Analyse des neuen Violett-Schwarz ergab das Atomverhältnis von Stickstoff zu Schwefel 2:1, dagegen konnte eine Konstitutionsformel bisher noch nicht mit Sicherheit aufgestellt werden.

---

[1]) Der Farbstoff aus 1, 8-Aminonaphtol-3, 6-disulfonsäure (H-Säure), sauer mit p-Nitranilin, alkalisch mit Anilin kombiniert.

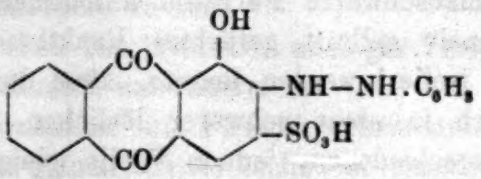
VI. Einwirkung von Phenylhydrazin und Bisulfit auf Alizarinrot S.

Ein Beispiel dafür, daß noch andere Farbstoffklassen als die Azofarbstoffe fähig sind, mit Phenylhydrazin in Gegenwart von Bisulfit zu reagieren, stellt das Alizarinrot S dar.

Dieser Anthrachinonfarbstoff kondensiert sich mit Phenylhydrazin und Bisulfit zu einem Körper, welcher sich durch seine Lösungsfarbe in Alkali und seine Wollfärbung (auf chromierter Wolle) von dem Ausgangsmaterial deutlich unterscheidet.

Der neue Farbstoff erleidet schon bei gelindem Erhitzen mit verdünnter Salzsäure eine Spaltung in Alizarinrot S und Phenylhydrazin. Die oben erwähnte Tatsache, daß er chromierte Wolle in wesentlich violetteren Tönen anfärbt, wie Alizarinrot S, zeigt, daß es sich nicht um ein bloßes Phenylhydrazinsalz dieses Körpers handelt.

Eine Stickstoffbestimmung stützte die Vermutung, daß dem neuen Farbstoff die Konstitution eines Hydrazokörpers, etwa der Formel:



zugeschrieben werden kann.

B. Experimenteller Teil.

1. Kondensation von α-Naphtol und Phenylhydrazin.

15 g α-Naphtol wurden mit 11 g Phenylhydrazin und 250 g Bisulfitlösung (36 prozent.) etwa 15 Stunden lang und darauf unter Zusatz von weiteren 4 g Phenylhydrazin nochmals 15 Stunden lang am Rückflußkühler erhitzt, bis das α-Naphtol nur mehr in geringem Maß sich nachweisen ließ.

Das Reaktionsgemisch wurde ausgeäthert. Der von der Flüssigkeit getrennte Äther lieferte, mit Natronlauge ausgezogen, noch unverändertes α-Naphtol. Aus dem Salzsäureauszug des Äthers konnten durch Diazotieren und Kombinieren mit R-Salz

geringe Mengen eines Disazofarbstoffes gewonnen werden, der sich auf Wolle im sauren Bade und auf Baumwolle direkt blaustichig rot fixierte und dadurch auf das Vorhandensein eines in Äther und Salzsäure löslichen schwefelfreien Diaminokörpers schließen ließ.

Der mit Natronlauge und Salzsäure ausgezogene Äther gab beim Verdampfen eine Spur öligen Rückstandes, welcher wohl als unreines Phenonaphtocarbazol angesehen werden durfte.

Aus dem wäßrigen (Äther-unlöslichen) Reaktionsgemisch schied sich beim Stehenlassen ein gelbes Öl ab, welches abgetrennt und in einer Kältemischung zur Erstarrung gebracht wurde. Ein Versuch, den Körper durch Lösen und Aussalzen zu reinigen, mißlang; es ließ sich nur wieder ein öliges Produkt erzielen. Daher wurde die Masse der Einwirkung konzentrierter Salzsäure unterworfen, wobei in der Kälte ein harziges Produkt — wahrscheinlich freie Sulfaminsäure — ausfiel, welches beim Erwärmen allmählich in eine dunkle Kristallmasse überging.

Das Gemisch wurde mit Äther extrahiert, wobei sich die feste Abscheidung vollkommen löste. In der salzsauren Lösung konnte nur die abgespaltene Schwefelsäure nachgewiesen werden, während der Ätherauszug beim Verdampfen einen kristallinischen Rückstand hinterließ, der beim Umkristallisieren aus Alkohol in weißen glänzenden Blättchen vom Schmelzp. 225° gewonnen wurde.

Auch die Analyse (N gef. 6,61%; berechn. 6,41%) stimmte auf das bekannte α-Naphtophenocarbazol.

2. Kondensation von 1,4-Naphtylaminsulfonsäure und Phenylhydrazin.

27 g Naphthionsäure wurden mit 11 g Phenylhydrazin und 200 g Bisulfitlösung 6 Stunden lang am Rückflußkühler erhitzt. Nachdem eine Probe mit Benzaldehyd kein Phenylhydrazin und beim Sauerkochen keine erheblichen Mengen freier Naphthionsäure mehr erkennen ließ, wurde das in weißen Nadeln kristallisierende Reaktionsprodukt, welches im Kolben zu einer festen Masse erstarrt war, abgesaugt und mit Kochsalzlösung gewaschen. Es liefert beim Erhitzen mit Natronlauge einen gelbroten, in Benzol teilweise löslichen Körper, beim Erhitzen mit Salzsäure eine gelbliche Lösung, welche mit Natriumacetat

neutralisiert und mit Benzaldehyd erwärmt eine reichliche Abscheidung von in Äther löslichem Phenylhydrazon gab.

Da vor dem Sauerkochen der Probe kein Phenylhydrazin nachzuweisen war, so wurde früheren Erfahrungen gemäß angenommen, daß das neuerdings entstandene Phenylhydrazin einer aus Phenylhydrazin und Bisulfit sich bildenden Phenylhydrazin-N-sulfonsäure, $C_6H_5.NH.NH.SO_3Na$, entstamme. Diese Sulfonsäure war auch im Reaktionsprodukt durch die von Bucherer und Schmidt[1]) angegebene Probe: Anilindiazo-R-Salzbildung aus dem mit R-Salz und Sodalösung versetzten Körper am Lichte, nachzuweisen.

Um die Phenylhydrazinsulfonsäure zu entfernen, wurde die oben erwähnte weiße Kristallmasse in wenig Wasser aufgelöst, mit konzentrierter Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion versetzt und das Phenylhydrazin mit Wasserdampf überdestilliert.

Hierbei färbte sich die Masse kräftig gelb bis orange, bis endlich ein gelbroter Niederschlag ausfiel, der nach dem Erkalten abgesaugt und mit Äther extrahiert wurde.

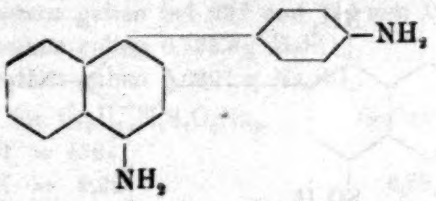
Der Ätherauszug hinterließ beim Eindampfen einen dunkelroten öligen Rückstand, welcher langsam erstarrte und aus absolutem Alkohol in hellroten regelmäßigen Kristallen erhalten wurde. In Wasser vollkommen unlöslich, in Äther und Benzol sowie heißem Alkohol leicht löslich, gab er mit konzentrierter Schwefelsäure eine intensive violette Färbung, welche beim Verdünnen mit Wasser in Gelb überging.

Bei der Reduktion in alkoholischer Lösung mit Ammoniak und Schwefelwasserstoff wurde der rote Körper vollständig entfärbt. Aus der Lösung fiel ein grauweißer Niederschlag, der in Salzsäure leicht löslich, mit Natronlauge wieder fällbar und in Benzol ebenso wie in Äther löslich war und der beim Diazotieren und Kombinieren mit R-Salz einen intensiv blauvioletten, im sauren Bade auf Wolle ziehenden Farbstoff gab.

Dieser durch die Reduktion entstandene Körper kann daher als Diaminokörper, vielleicht von der Konstitution:

---

[1]) Siehe dies. Journ. [2] 79, 403 (1909).



betrachtet werden, während der rote Körper als das von Nietzki[1]) entdeckte Benzolazo-α-Naphtalin erkannt wurde. Der Schmelzpunkt des reinen Körpers lag bei 69° (Nietzki 63,5°).

0,1099 g Substanz gaben bei 23° und 765 mm 11,7 ccm N.

Berechnet für $C_{16}H_{12}N_2$, M = 232:	Gefunden:
N = 12,07	12,08 %.

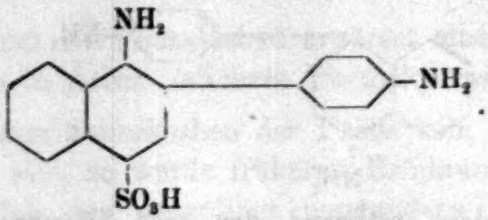
Der in Äther unlösliche Teil des aus dem Reaktionsprodukt durch die Einwirkung des Alkalis erhaltenen Körpers war gelbrot gefärbt und wurde, aus Wasser umkristallisiert, in deltoidförmigen glänzenden Kristallen erhalten. In konzentrierter Schwefelsäure war der Körper mit intensiv rotvioletter Farbe löslich, welche beim Verdünnen mit Wasser gelb wurde. Er stellte das in Äther unlösliche, in Wasser mit gelber Farbe ziemlich leicht lösliche Natriumsalz der Benzolazo-α-Naphtalinsulfonsäure dar. Es war im kalten schwerer als im heißen Wasser, in Alkohol ziemlich schwer löslich und fixierte sich auf Wolle im sauren Bade mit schwachgelber Farbe.

0,1153 g Substanz gaben bei 18° und 744 mm 8,5 ccm N.

Berechnet für $C_{16}H_{11}N_2SO_3Na$, M = 334:	Gefunden:
N = 8,38	8,33 %.

Die Benzolazonaphtalinsulfonsäure wurde mit Zinn und Salzsäure in der Hitze reduziert. Es trat Entfärbung ein, und es fiel ein gelblichweißer Niederschlag aus, welcher in Wasser schwer, in Natronlauge leichter, in Äther und Benzol unlöslich war. Eine Probe desselben, diazotiert und mit R-Salz, andererseits mit Schäffersalz kombiniert, ergab rotviolette Farbstoffe, welche sich auf Wolle im sauren Bade, auf Baumwolle direkt fixieren ließen. Das Reduktionsprodukt ist wahrscheinlich identisch mit der auf Seite 5 beschriebenen Diaminosulfonsäure von der Konstitution:

[1]) Ber. 23, 145.



3. Kondensation von 1,4-Naphtolsulfonsäure und Phenylhydrazin.

Diese Kondensation wurde analog derjenigen der Naphthionsäure durchgeführt. Bei der Behandlung des weißen kristallisierten Reaktionsproduktes mit Alkali wurden dieselben Körper, nämlich Benzolazo-α-Naphtalin und Benzolazo-α-Naphtalinsulfonsäure erhalten. Gleichzeitig wurde versucht, den dem Azokörper zugrunde liegenden Hydrazokörper zu isolieren.

28 g 1, 4-Naphtolsulfonsäure wurden mit 11 g Phenylhydrazin und 200 g Bisulfitlösung am Rückflußkühler erhitzt. Nach $7^1/_2$-stündigem Kochen hatte sich beim Erkalten eine weiße kompakte Masse nadelförmiger Kristalle gebildet, welche von der Mutterlauge getrennt wurde. Das Reaktionsprodukt wurde nun mit 95-prozent. Alkohol ausgekocht und vom unlöslich gebliebenen Teil filtriert.

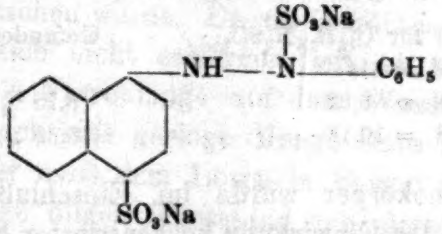
Die alkoholische Lösung gab beim Einengen einen weißen kristallisierten Körper, der abgesaugt und mit absolutem Alkohol ausgewaschen wurde, während der filtrierte Alkoholextrakt zur Trockne eingedampft wurde. Hierbei hinterblieb eine schmierige braune Masse, aus der sich mit Benzol Spuren des an seiner violetten Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure leicht erkennbaren Benzolazo-α-Naphtalins ausziehen ließen. Die in Benzol unlösliche braune Masse ergab bei längerer Behandlung mit verdünntem Alkali die glänzenden gelben Kristalle des benzolazonaphtalinsulfonsauren Natriums.

Der in Nadeln kristallisierende weiße Körper, der sich an der Luft bei längerem Stehenlassen leicht rötlich färbte und noch ganz erhebliche Mengen der Phenylhydrazin-N-sulfonsäure enthielt, wurde zur Reinigung mit Benzol, dann mit absolutem Alkohol ausgekocht und mehrere Male aus wäßrigem Alkohol umkristallisiert, so daß schließlich ein analysenreines Produkt erzielt werden konnte.

0,1957 g Substanz gaben bei 20° und 754 mm 11 ccm N.
0,1240 g Substanz gaben 0,1339 g $BaSO_4$.
0,1277 g Substanz gaben 0,0397 g Na_2SO_4.

Berechnet für $C_{16}H_{12}N_2S_2O_6Na_2$,	Gefunden:
M = 438:	
N = 6,39	6,38 %
S = 14,61	14,83 „
Na = 10,50	10,08 „.

Vermutlich liegt eine Hydrazosulfonsäure vor von der Konstitution:



Die Ausbeute an rohem Produkt betrug 24 g = 54 % der Theorie.

5 g reines Reaktionsprodukt wurden in wenig Wasser gelöst und mit 60 ccm starker Salzsäure (3 : 1) am Wasserbad 10 Stunden lang erhitzt. Es schied sich ein rötlichgrau gefärbter Niederschlag aus, dessen Menge nach dem Absaugen und Trocknen 1,7 g betrug. Der Niederschlag sowie auch die filtrierte saure Lösung wurden mit Äther ausgeschüttelt, die Ätherextrakte vereinigt und mit Natronlauge ausgezogen. Aus dem Natronlaugenauszug fiel mit Salzsäure eine ölige weiße Masse, welche als α-Naphtol erkannt wurde. Ein salzsaurer Auszug des Äthers löste keinen organischen Körper, während beim Eindampfen des Äthers ein Rückstand (0,4 g) hinterblieb, der, aus Alkohol kristallisiert, als α-Phenonaphtocarbazol identifiziert werden konnte.

Der in Äther unlösliche Teil des Niederschlages (0,9 g) wurde in Natronlauge gelöst und mit Salzsäure gefällt. Eine Wiederholung dieser Operation ergab rötlich-weiße nadelförmige Kristalle eines in Wasser schwer, in Natronlauge und Acetat leicht, in Äther und Benzol unlöslichen Körpers, der beim Diazotieren und Kombinieren mit R-Salz einen rotvioletten Farbstoff lieferte, dessen Färbungen auf Wolle und Baumwolle denjenigen des Azofarbstoffes aus reduzierter Benzolazo-α-naphtalin-4-sulfonsäure gleichen. Der Körper gibt in einer

mit Essigsäure angesäuerten Acetatlösung auf Zusatz von diazotiertem p-Nitranilin einen bräunlichroten Niederschlag, der sich in Natronlauge blauviolett löste, auf Papier mit Salzsäure betupft gelb wurde und daher wohl als Diazoaminofarbstoff angesehen werden darf. — Durch Umlagerung des weißen Reaktionsproduktes mit heißer Salzsäure ist also eine Diaminosulfonsäure entstanden.

0,0729 g Substanz gaben bei 23° und 751 mm 5,7 ccm N.
0,1215 g Substanz gaben 0,0920 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{16}H_{14}N_2SO_3$, M = 314:	Gefunden:
N = 8,92	8,70 %
S = 10,16	10,39 „ .

Der Diaminokörper wurde im Einschlußrohr bei 150° 13 Stunden lang der Einwirkung konzentrierter Salzsäure unterworfen.

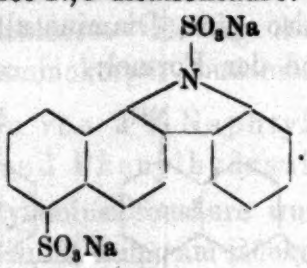
Die entstandene Masse wurde eingedampft und der trockene Rückstand mit Benzol ausgezogen; es ließ sich aber aus dem Benzolextrakt nicht die geringste Menge etwa vorhandenen Phenonaphtocarbazols isolieren, worauf der Rückstand mit Natronlauge erwärmt und nochmals mit Benzol behandelt wurde. Die Benzollösung wurde abgedampft und gab einen öligen Rückstand, aus welchem, durch Lösen in heißer Salzsäure und Fällen mit Natronlauge, eine kleine Menge eines festen Körpers gewonnen wurde, der in Benzol und Äther leicht, in Wasser und Salzsäure schwer, in Alkohol ziemlich leicht löslich war. Ein Diazotierungs- und Kombinationsversuch mit R-Salz lieferte einen rotvioletten Farbstoff, der von dem der oben erwähnten Diaminosulfonsäure sich durch einen wesentlich röteren Ton unterschied und sowohl im sauren Bade auf Wolle, als auch direkt auf Baumwolle auffärbte. Obwohl ein Schmelzpunkt nicht genommen werden konnte, dürfte dem Körper wohl nur die Konstitution einer der Sulfonsäure entsprechenden schwefelfreien Diaminobase zukommen. Der in Benzol unlösliche Teil des Reaktionsproduktes erwies sich als unveränderte Diaminosulfonsäure.

4. Kondensation von 1, 5-Naphtylaminsulfonsäure und Phenylhydrazin.

25 g 1, 5-Naphtylaminsulfonsäure wurden mit 11 g Phenylhydrazin und 200 g Bisulfitlösung 9 Stunden lang und mit weiteren 2 g Phenylhydrazin noch 7 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht.

Es schied sich aus der Lösung beim Stehenlassen allmählich ein fester Körper aus, welcher abgesaugt und mit Kochsalzlösung gewaschen wurde. Da ein Gehalt an Phenylhydrazin-N-sulfonsäure sich nicht entfernen ließ, so wurde das Reaktionsprodukt mit Natronlauge auf dem Wasserbad behandelt; hierbei schied sich eine geringe Menge eines harzigen Niederschlages ab, der nach dem Lösen in Benzol und Eindampfen der Lösung einen öligen Rückstand gab, dessen Verhalten auf Phenonaphtocarbazol hindeutete. In der stark gefärbten alkalischen Lösung fanden sich Spuren eines Azokörpers.

Das Hauptprodukt wurde andererseits mit starker Salzsäure (1 : 3) am Wasserbad längere Zeit erhitzt. Hierbei schied sich ein grauweißer Niederschlag ab. Das Filtrat desselben enthielt erhebliche Mengen von 1, 5-Naphtolsulfonsäure, welche im Reaktionsprodukt vor dem Sauerkochen nicht vorhanden war. Der ausgeschiedene Niederschlag wurde aus Wasser und etwas Natronlauge unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert. Dieser Körper bildet silberweiße Blättchen, die in Wasser schwer, in Natronlauge leichter, in Salzsäure jedoch unlöslich sind. Konzentrierte Schwefelsäure löst ihn mit gelber, auf Zusatz eines Tropfens Salpetersäure mit blaugrüner Farbe. Er stellt eine in Alkohol schwer, in Äther und Benzol unlösliche Sulfonsäure, also wahrscheinlich eine 1, 5-Phenonaphtocarbazolsulfonsäure dar, welche durch Abspaltung einer Sulfongruppe aus der im Reaktionsprodukt wohl hauptsächlich vorhandenen 1-Phenonaphtocarbazol-N, 5-disulfonsäure:



entstanden ist.

0,1803 g Substanz gaben bei 22° und 754 mm 7 ccm N.
0,1145 g Substanz gaben 0,0857 g $BaSO_4$.
0,1448 g Substanz gaben 0,0311 g Na_2SO_4.

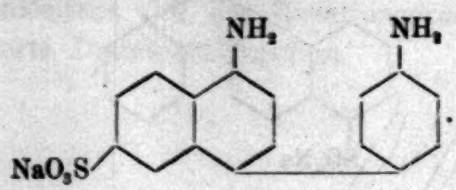
Berechnet für $C_{16}H_{10}NSO_3Na$, M = 319:		Gefunden:
N =	4,39	4,43 %
S =	10,03	10,28 „
Na =	7,21	6,95 „.

5. Kondensation von 1,6-Naphtylaminsulfonsäure und Phenylhydrazin.

25 g 1,6-Naphtylaminsulfonsäure wurden mit 11 g Phenylhydrazin und 200 g Bisulfitlösung am Rückflußkühler 10 Stunden lang und, nachdem alles Phenylhydrazin verschwunden war, mit weiteren 3 g Phenylhydrazin noch $7^1/_2$ Stunden lang erhitzt. Das beim Erkalten ausfallende Reaktionsprodukt wurde abgesaugt und mit Kochsalzlösung ausgewaschen. Es enthielt erhebliche Mengen von Phenylhydrazinsulfonsäure, die sich nicht ohne weiteres entfernen ließen.

Ein Teil des Reaktionsproduktes wurde mit verdünnter Natronlauge am Wasserbade längere Zeit erhitzt. Hierbei fiel ein gelbes Produkt aus, welches filtriert und aus Wasser umkristallisiert wurde. Seine glänzenden gelben prismatischen Kristalle, seine Schwerlöslichkeit in kaltem und Leichtlöslichkeit in heißem Wasser, seine Löslichkeit in Alkohol und die intensiv rotviolette Farbe seiner Auflösung in konzentrierter Schwefelsäure ließen in ihm das benzol-azo-α-naphtalin-6-sulfonsaure Natrium vermuten.

Überdies ergab die Reduktion mit Zinn und Salzsäure in der Hitze eine farblose Lösung, welche, diazotiert und mit R-Salz kombiniert, einen violetten, mit Schäffersalz kombiniert, einen rotvioletten Farbstoff lieferte. Beide Farbstoffe ließen sich auf Wolle im sauren Bade und auf Baumwolle direkt fixieren. Es war also eine Diaminosulfonsäure entstanden, vielleicht entsprechend der Formel:



Analyse der Azosulfonsäure.

0,1149 g Substanz gaben bei 24° und 749 mm 8,8 ccm N.

Berechnet für $C_{16}H_{11}N_2SO_3Na$, M = 334:	Gefunden:
N = 8,38	8,46 %

Der übrige Teil des Reaktionsproduktes aus 1, 6-Naphtylaminsulfonsäure wurde in wenig heißem Wasser gelöst, von den anorganischen Bestandteilen abfiltriert und mit starker Salzsäure am Wasserbade längere Zeit erhitzt. Es schied sich ein weißer Niederschlag aus, der filtriert und mit Wasser ausgewaschen wurde. An der Luft färbte er sich bläulich und konnte durch Umkristallisieren aus sehr verdünntem Alkohol in glänzenden silberweißen Blättchen erhalten werden.

Der Körper war in Wasser schwer, in Natronlauge ziemlich schwer, in Alkohol leichter löslich; mit konzentrierter Schwefelsäure gab er auf Zusatz von wenig verdünnter Salpetersäure eine blaugrüne Lösung. Er ist wohl als 1, 6-Phenonaphtocarbazolsulfonsäure anzusehen.

0,1574 g Substanz gaben bei 22° und 753 mm 6,7 ccm N.
0,211 g Substanz gaben 0,1650 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{16}H_{11}NSO_3$, M = 297:	Gefunden:
N = 4,75	4,78 %
S = 10,77	10,74 „

In dem sauren Filtrate war, offenbar durch Spaltung aus dem Hydrazokörper entstanden, neugebildete 1, 6-Naphtolsulfonsäure nachweisbar.

In der Mutterlauge des also auch Hydrazokörper enthaltenden Reaktionsproduktes war durch Diazotieren und Kombinieren einer sauer gekochten Probe mit R-Salz (nach Entfernung des Phenylhydrazins mittels Benzaldehyd) eine intensiv rotviolette Farbstoffbildung zu beobachten. Die Färbung war von der des Azofarbstoffes aus reduziertem benzolazo·α-naphtalin-6-sulfonsaurem Natrium durch einen wesentlich röteren Ton unterschieden. Es lag demnach eine von dem eben erwähnten Diaminokörper verschiedene Verbindung vor.

6. Kondensation von 2, 1-Naphtylaminsulfonsäure und Phenylhydrazin.

25 g 2, 1-Naphtylaminsulfonsäure wurden mit 11 g Phenylhydrazin und 200 g Bisulfitlösung am Rückflußkühler 7½ Stunden

lang bis zum Verschwinden des Phenylhydrazins und der Naphtylaminsulfonsäure gekocht. Im Reaktionsgemisch war nach dem Sauerkochen einer Probe wieder reichlich Phenylhydrazin nachzuweisen. Eine Probe, mit Alkali erhitzt, zeigte keine gelbrote Färbung, die auf die Bildung eines Azokörpers hätte hindeuten können.

Es war also anzunehmen, daß das Reaktionsgemisch beträchtliche Mengen Phenylhydrazin-N-sulfonsäure enthielt. Zur Zerlegung derselben und zur Entfernung des Phenylhydrazins wurde eine Destillation mit Wasserdampf vorgenommen, nachdem das Reaktionsgemisch mit konzentrierter Natronlauge bis zur stark alkalischen Reaktion versetzt worden war. Es ging eine reichliche Menge Phenylhydrazin über, und es ist zu bemerken, daß in der nachher sauer gekochten Mutterlauge kaum noch Spuren von Phenylhydrazin nachzuweisen waren.

Nachdem die Destillation beendet war, wurde die Masse am Wasserbade etwas eingeengt. Dabei schied sich ein graugrün gefärbter Niederschlag aus, welcher in Wasser ziemlich schwer, dagegen in Natronlauge bis auf einen öligen Rückstand (Carbazol?) leicht löslich war. Seine wäßrige Lösung gab, mit konzentrierter Salzsäure erhitzt, einen Niederschlag und ein freie Schwefelsäure enthaltendes Filtrat.

Der durch Alkali ausgeschiedene Körper war mit dem Reaktionsprodukt aus dem folgenden Versuche identisch und konnte mit demselben zur weiteren Behandlung vereinigt werden.

7. Kondensation von 2,1-Naphtolsulfonsäure und Phenylhydrazin.

28 g 2,1-Naphtolsulfonsäure wurden mit 11 g Phenylhydrazin und 200 g Bisulfitlösung am Rückflußkühler 7 Stunden lang erhitzt. Das Kondensationsgemisch enthielt gleichfalls reichliche Mengen der Phenylhydrazin-N-sulfonsäure; es wurde daher mit konzentrierter Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion versetzt und das dadurch freiwerdende Phenylhydrazin mit Wasserdampf überdestilliert.

Aus der auf dem Wasserbade eingeengten Flüssigkeit fiel ein graugrüner Körper aus, welcher nach dem Erkalten abgesaugt wurde. Er war in Wasser schwer, in Natronlauge, bis auf einen öligen benzollöslichen Rückstand, leicht löslich

und konnte mit dem aus der 2, 1-Naphtylaminsulfonsäure erhaltenen Körper als identisch betrachtet werden.

Das graugrüne Reaktionsprodukt wurde mit Äther ausgezogen. Der Ätherextrakt wurde eingedampft. Hierbei blieb ein bräunlich gefärbter Rückstand, welcher, mehrere Male aus Alkohol umkristallisiert, einen weißen Körper vom Schmelzpunkt 133° lieferte. Es lag also 2, 1-Phenonaphtocarbazol vor, wie eine Mischprobe mit reinen 2, 1-Phenonaphtocarbazol bestätigte.

Der mit Äther behandelte graugrüne Körper wurde aus Wasser und etwas Natronlauge mehrere Male umkristallisiert.

Um die Konstitution dieses Körpers, der als eine Carbazolsulfonsäure angesehen wurde, aufzuklären, behandelte man einen Teil des Reaktionsproduktes mit starker Salzsäure (1 : 3) längere Zeit auf dem Wasserbade. Die Masse wurde mit Benzol ausgezogen; der in Benzol unlösliche Teil enthielt nur unveränderte Carbazolsulfonsäure, während der Benzolauszug beim Eindampfen eine geringe Menge eines gelben Rückstandes hinterließ, welcher in Wasser unlöslich, in Alkohol schwer, dagegen in Äther und Benzol leicht löslich war und aus siedendem Anilin in goldgelben Kristallen erhalten wurde. Der Schmelzpunkt dieses Körpers, der in konzentrierter Schwefelsäure mit gelber, auf Zusatz von verdünnter Salpetersäure mit grünlichgelber Farbe löslich war, betrug 332°. Er war demnach als 2, 3-Phenonaphtocarbazol anzusehen, welches als ein bei 330° schmelzender Körper beschrieben ist.

Die Konstitution der als primäres Reaktionsprodukt erhaltenen Carbazolsulfonsäure ist also die einer 2, 3-Phenonaphtocarbazol-1-sulfonsäure.

0,1051 g Substanz gaben bei 20° und 756 mm 4,2 ccm N.
0,1394 g Substanz gaben 0,1040 g $BaSO_4$.
0,1453 g Substanz gaben 0,0313 g Na_2SO_4.

Berechnet für $C_{16}H_{10}NSO_3Na$:		Gefunden:
M = 319:		
N =	4,38	4,55 %
S =	10,03	10,24 „
Na =	7,21	6,97 „.

8. Kondensation von 2,6-Naphtolsulfonsäure und Phenylhydrazin.

28 g 2,6-Naphtolsulfonsäure wurden mit 11 g Phenylhydrazin und 200 g Bisulfitlösung am Rückflußkühler 4 Stunden lang und alsdann unter Zusatz von 8 g Phenylhydrazin weitere 18 Stunden lang erhitzt. Die Reaktion war beendet, und es wurde die ganze Masse mit konzentrierter Natronlauge alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destilliert. Es schied sich dabei ein schwach rötlicher Niederschlag ab, welcher nach dem Erkalten abgesaugt wurde. Er löste sich in konzentrierter Schwefelsäure mit gelber, auf Zusatz eines Tropfens verdünnter Salpetersäure mit grüner Farbe und wurde durch Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol in weißen Kristallen erhalten. Er war in Wasser schwerer, in Alkohol leichter, in Acetat und Natronlauge leicht löslich und gab in schwach angesäuerter wäßriger Lösung auf Zusatz von diazotiertem p-Nitranilin eine blauviolette Färbung, die mit Natronlauge nach Gelb umschlug. Mit konzentrierter Salzsäure konnte der Körper nicht gespalten werden. Er stellt vermutlich das Natriumsalz der Pheno-β-naphtocarbazol-6-sulfonsäure dar.

0,1481 g Substanz gaben bei 24° und 756 mm 6 ccm N.
0,1244 g Substanz gaben 0,0933 g $BaSO_4$.
0,2297 g Substanz gaben 0,051 g Na_2SO_4.

Berechnet für $C_{16}H_{10}NSO_3Na$.		Gefunden:
M	= 319:	
N	= 4,38	4,52 %
S	= 10,03	10,31 „
Na	= 7,21	7,19 „.

9. Kondensation von 2,3,6-Naphtoldisulfonsäure und Phenylhydrazin.

39 g 2,3,6-Naphtoldisulfonsäure wurden mit 11 g Phenylhydrazin und 200 g Bisulfitlösung 14 Stunden lang und darauf unter Zusatz von weiteren 8 g Phenylhydrazin noch 23 Stunden hindurch am Rückflußkühler erhitzt.

Die Reaktionsmasse wurde in bekannter Weise mit konzentrierter Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion versetzt und mit Wasserdampf destilliert. Es ging Phenylhydrazin über, während aus dem Gemisch nach dem Erkalten ein grau-

grüner Niederschlag ausfiel. Derselbe wurde aus verdünntem Alkohol umkristallisiert.

Der Körper war in Alkohol, Wasser, Natronlauge und Natriumacetat leicht, in konzentrierter Schwefelsäure mit gelber, bei Zusatz eines Tropfens verdünnter Salpetersäure mit gelbgrüner Farbe löslich. Dagegen war er in Äther und Benzol unlöslich und wurde von konzentrierter Salzsäure beim Erwärmen nicht angegriffen. Er war weder diazotierbar noch kombinationsfähig.

Die neue Verbindung erwies sich als 2,1-Phenonaphtocarbazol-3,6-disulfonsäure, was die Analyse bestätigte; doch konnte selbst eine Kontrollanalyse bei der Schwefelbestimmung die Differenz von 1% nicht verbessern.

0,1328 g Substanz gaben bei 20° und 753 mm 3,8 ccm N.
0,1729 g Substanz gaben 0,2029 g $BaSO_4$.
(0,1282 g Substanz gaben 0,1499 g $BaSO_4$.)
0,3108 g Substanz gaben 0,1054 g Na_2SO_4.

Berechnet für $C_{16}H_9NS_2O_6Na_2$, M = 421:	Gefunden:
N = 3,33	3,24 %
S = 15,20	16,22 „ (16,05 %)
Na = 10,93	11,04 „.

Die Bildung eines Azokörpers konnte bei dieser Kondensation, ebenso wie bei den anderen bisher untersuchten Körpern der β-Reihe, nicht beobachtet werden.

10. Einwirkung von Hydrazobenzol auf 1,4-Naphtylaminsulfonsäure.

I. 20 g Hydrazobenzol wurden mit 25 g Naphthionsäure und 200 g Bisulfitlösung am Rückflußkühler 62 Stunden lang erhitzt, bis alle Naphtylaminsulfonsäure verschwunden war.

II. 25 g Naphthionsäure wurden mit 300 g Bisulfitlösung zum Schwefligsäureester der Naphtolsulfonsäure umgekocht und daraus das Bisulfit durch Sauerkochen entfernt.

Von der 280 ccm betragenden Lösung wurden 210 ccm mit 13 g Hydrazobenzol und 25 g Chlorcalcium (zur Entfernung des bei der Kondensation etwa abgespaltenen Bisulfits) $18^1/_2$ Stunden lang am Rückflußkühler erhitzt. (Über die Ergebnisse vgl. S. 7 f.).

11. Einwirkung von Bisulfit auf Azobenzol.

18 g Azobenzol wurden mit 200 g Bisulfitlösung 29 Stunden lang am Rückflußkühler erhitzt. Aus dem Reaktionsgemisch konnten 0,9 g ziemlich reinen Azobenzols (Schmelzpunkt 67°) zurückerhalten werden. Ein Teil des mit Natronlauge behandelten Niederschlages wurde in konzentrierter Schwefelsäure kalt aufgelöst und darauf in Wasser gegossen, wobei Benzidinsulfat ausfiel, welches durch Zerlegung mit Alkali in Benzidin überging, das an seinem blauen Disazofarbstoff mit R-Salz und der Reaktion mit Kaliumbichromat erkannt wurde.

Dieselbe Umsetzung konnte auch mit verdünnter Salzsäure bei längerem Erhitzen beobachtet werden, wobei ebenfalls schwerlösliches Benzidinsulfat ausfiel, das mit Alkali zerlegt und identifiziert wurde.

Eine Diazotierungsprobe des Körpers unter Anwendung verdünnter Essigsäure und die darauffolgende Kombination mit R-Salzlösung gab einen violetten Azofarbstoff, der sich von dem Disazofarbstoff aus reinem Benzidin durch einen wesentlich röteren Ton unterscheidet, dagegen mit dem Azofarbstoff aus der beim vorhergehenden Versuche erhaltenen Benzidin-N-sulfonsäure identisch ist. Die Ausbeute an Benzidinsulfonsäure betrug nur 3 g. Die Säure wurde aus Wasser und etwas Natronlauge umkristallisiert.

0,0696 g Substanz gaben bei 20° und 756 mm 6,1 ccm N.

Berechnet für $C_{12}H_{11}N_2SO_3Na$, M = 286:	Gefunden:
N = 9,79	9,97 %.

Die Mutterlauge wurde eingeengt, dabei schied sich eine geringe Menge eines gelbroten Körpers aus, der abfiltriert wurde.

Der Ätherauszug dieses Körpers hinterließ beim Verdunsten geringe Mengen von Azobenzol. Die nunmehr gelben, in Äther unlöslichen Kristalle waren in Wasser vollkommen löslich; beim Erhitzen mit Natronlauge schied sich aus der Lösung ein rotes Öl ab, welches als bei 64° schmelzendes, etwas verunreinigtes Azobenzol erkannt wurde. Der sich aus der alkalischen Lösung beim Erkalten ausscheidende feste hellgelb gefärbte, in Wasser

ziemlich schwer, in Natronlauge leichter lösliche Körper erwies sich als Benzidin-N-sulfonsäure.

Es darf also wohl angenommen werden, daß der in Wasser leicht lösliche, mit Alkali Azobenzol liefernde Körper eine Hydrazobenzol-N-monosulfonsäure, also ein Zwischenprodukt darstelle, welches bisher noch nicht beobachtet wurde.

12. Einwirkung von Ammoniumsulfit und Ammoniak auf Azobenzol.

50 g Azobenzol wurden mit 250 g Ammoniumbisulfit und 250 ccm Ammoniak (D = 0,88) im Autoklaven bei 2 At. unter Rühren 24 Stunden lang auf 100°—110° erhitzt. Die Reaktionsmasse wurde verdünnt, unter Zusatz von Tierkohle kochend heiß gelöst und filtriert. Beim Erkalten schied sich aus dem Filtrat die von Spiegel auf ähnliche Weise dargestellte Benzidin-mono-N-sulfonsäure in weißen Blättern als Ammoniumsalz aus. Die Ausbeute war nahezu quantitativ. Mit Benzol ließen sich aus dem Reaktionsprodukt nur geringe Mengen von Benzidin ausziehen, während das Azobenzol vollkommen umgesetzt war. Die Spaltung einer größeren Menge des Körpers mit Salzsäure gab Benzidinsulfat.

Das Ammoniumsalz der Benzidin-N-sulfonsäure wurde in das Natriumsalz übergeführt, das in allen seinen Eigenschaften als identisch mit den bisher dargestellten Produkten befunden wurde.

0,2012 g Substanz gaben bei 21° und 764 mm 16,3 ccm N.

Ber. für $C_{12}H_{11}N_2SO_3Na + H_2O$, M = 304:	Gefunden:
N = 9,22	9,28 %.

Das Vorhandensein einer Hydrazoverbindung, als Zwischenkörper, konnte bei dieser Versuchsanordnung nicht nachgewiesen werden. — Ein Versuch, die Benzidinmono-N-sulfonsäure in eine Benzidinkernsulfonsäure durch Kochen mit überschüssiger Bisulfitlösung am Rückflußkühler überzuführen, gelang nicht.

13. Einwirkung von Hydrazin auf Sulfit.

I. 13 g Hydrazinsulfat wurden mit 25 g neutralem Sulfit und 50 ccm Wasser auf dem Wasserbade 30 Stunden lang

erhitzt. Es entwickelte sich lebhaft schweflige Säure (und anscheinend auch Stickstoff); gleichzeitig schied sich Schwefel ab, der nach dem Erkalten filtriert wurde (1 g). Das Filtrat wurde auf 250 ccm aufgefüllt, davon 50 ccm mit Acetat bis zur Neutralisation versetzt und mit Benzaldehyd erwärmt. Es fiel jedoch nur eine unwägbar geringe Menge eines gelben, in Äther löslichen Niederschlages aus. Die filtrierte Lösung wurde nunmehr sauer gekocht, dann wieder neutralisiert und nochmals mit Benzaldehyd erwärmt. Es schieden sich 0,2 g eines gelben, in Äther löslichen Niederschlages aus, der aus Alkohol umkristallisiert und durch den Schmelzpunkt 92° als Benzalazin erkannt wurde.

Auffälligerweise trat beim Alkalischkochen des Filtrats keine Ammoniak- und beim Sauerkochen keine Schwefligsäure-Entwicklung auf. Es war also alles vorhandene Hydrazinsulfat, bis auf etwa 4%, zur Reduktion verbraucht worden, ähnlich wie es auch bei der Einwirkung von Bisulfit auf Hydrazinsulfat der Fall ist.[1])

II. 13 g Hydrazinsulfat wurden mit 25 g neutralem Sulfit 100 ccm n-Natronlauge (1 Mol.) und 50 ccm Wasser 30 Stunden lang am Wasserbad erhitzt; es schied sich bei lebhafter Stickstoff- und Schwefligsäure-Entwicklung $^1/_2$ g Schwefel ab. 50 ccm der auf 250 ccm aufgefüllten Lösung wurden untersucht.

Durch Erwärmen der neutralen Lösung mit Benzaldehyd konnte kein Benzalazin gefällt werden. Erst nach dem Sauerkochen fiel aus der mit Natriumacetat neutralisierten Lösung eine unwägbare geringe Menge dieses gelben Körpers aus.

III. 13 g Hydrazinsulfat wurden mit 25 g neutralem Sulfit, 150 ccm n-Natronlauge ($1^1/_2$ Mol.) und 50 ccm Wasser 30 Stunden lang am Wasserbad erhitzt. Es fand lebhafte Gasentwicklung statt; aber es wurde kein Schwefel abgeschieden. Die Lösung wurde auf 250 ccm aufgefüllt. 50 ccm ergaben erst nach dem Sauerkochen mit Benzaldehyd in neutraler Lösung eine sehr geringe Ausscheidung, welche, in Äther löslich, auf die Anwesenheit von Benzalazin deutete.

---

[1]) Vgl. Bucherer u. Schmidt, dies. Journ. [2] 79, (1909), 379 u. 401 f.

14. Kondensation von Hydrazinsulfat und 1,4-Naphtolsulfonsäure.

25 g 1,4-Naphtolsulfonsäure wurden in 150 ccm Wasser gelöst und mit 50 ccm Bisulfitlösung gemischt. Die Lösung wurde mit konzentriertem Ammoniak bis zur schwach ammoniakalischen Reaktion versetzt und hierauf mit 13 g Hydrazinsulfat auf dem Wasserbade 14 Stunden lang erwärmt. Die schwach gelb gefärbte Lösung wurde nach beendeter Umkochung mit Chlorcalcium versetzt und mit Alkali längere Zeit mäßig erwärmt. Es schied sich ein gelber Niederschlag aus, der abgesaugt und mit Kochsalzlösung ausgewaschen wurde. Das hellgelb gefärbte Kondensationsprodukt löste sich in Wasser mit gelber Farbe leicht auf, fiel mit Natronlauge versetzt wieder aus und fixierte sich auf Wolle im sauren Bade mit orangegelber Farbe. Der Körper war in konzentrierter Schwefelsäure mit rein dunkelblauer Farbe löslich, beim Verdünnen mit Wasser trat ein Umschlag nach Gelb ein. Das vorliegende, in Äther und Benzol unlösliche Reaktionsprodukt wurde als das im Handel unter dem Namen Kubaorange befindliche azonaphtalin-4,4′-disulfonsäure Natrium erkannt.

Eine nähere Untersuchung des Kondensationsvorganges und eine Reinigung des gelben Produktes unterblieb.

15. Kondensation von 1,2-Aminonaphtol-4-sulfonsäure und Phenylhydrazin.

20 g 1,2-Aminonaphtol-4-sulfonsäure wurden mit 15 g Phenylhydrazin und 200 g Bisulfitlösung am Wasserbade erhitzt. Nach etwa 24-stündigem Kochen hatte sich ein nadelförmig kristallisierender, intensiv gelb gefärbter Körper abgeschieden, welcher nach dem Erkalten abgesaugt, mit Wasser gewaschen, aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, und dadurch in feinen glänzenden gelben Nadeln erhalten wurde. Die Behandlung mit verdünnter Salzsäure konnte keine Veränderung des Körpers herbeiführen; dagegen spaltete er beim Erhitzen mit stärkerer Salzsäure Phenylhydrazin ab, welches mit Benzaldehyd als ätherlösliches Phenylhydrazon zu gewinnen war. Freie Schwefelsäure, etwa infolge Abspaltung einer Sulfongruppe, ließ sich im sauren Filtrate nicht nachweisen.

Der gelbe Körper ist gegen verdünntes wie gegen konzentriertes Alkali bei gewöhnlicher Temperatur beständig; längeres Erhitzen mit Alkali hingegen lieferte einen schwer löslichen, blaustichig roten Farbstoff, der sich beim Zusatz von Salzsäure dunkler färbte und beim Erwärmen mit Salzsäure mit blauvioletter Farbe auflöste, die beim Zusatz von Natronlauge in ein rötliches Gelb umschlug.

Konzentrierte Salzsäure löst den gelben Körper mit einer gelbroten Farbe, welche bei längerem Erhitzen stufenweise in Rotbraun, Braun, Violettbraun und schließlich Rotbraun übergeht, worauf sich ein, beim Verdünnen mit Wasser noch reichlicher werdender brauner Niederschlag ausscheidet. Beim Zusatz von konzentrierter Natronlauge verwandelt dieser sich in einen schwer löslichen, blaustichig roten Farbstoff, welcher beim Erhitzen mit Salzsäure sich blauviolett löst.

Ein ähnlicher Vorgang trat auch beim Behandeln des gelben schwer löslichen Körpers mit konzentrierter Schwefelsäure, und zwar schon bei längerer Einwirkung in der Kälte ein. Über seine Konstitution vgl. S. 11 ff.

0,0982 g Substanz gaben bei 16° und 755 mm 10,8 ccm N.
0,0810 g Substanz gaben 0,0430 g $BaSO_4$.
0,1032 g Substanz gaben 0,0540 g $BaSO_4$
0,0841 g Substanz gaben 0,0139 g Na_2SO_4.

Berechnet für $C_{22}H_{19}N_4SO_3Na$, M = 442:		Gefunden:
N =	12,67	12,75 — %
S =	7,24	7,30 7,18 „
Na =	5,20	5,36 — „.

Es wurde festgestellt, daß ein längeres Erhitzen die Bildung dieses gelben Körpers nicht steigerte, daß aber ein Überschuß von Phenylhydrazin die Reaktionsgeschwindigkeit vergrößerte.

In der gelben Mutterlauge blieb neben einem beträchtlichen Überschuß an Phenylhydrazin und der 1,2-Aminonaphtol-4-sulfonsäure eine gewisse Menge eines intensiv gelb gefärbten Körpers gelöst.

Sie wurde zur Beseitigung des Sulfits mit Chlorcalciumlösung behandelt und mit konzentrierter Natronlauge schwach erwärmt. Die gelbe Lösungsfarbe ging dabei in Rot über und gleichzeitig wurde ein schwer löslicher roter Farbstoff ab-

geschieden, der nach seiner Reinigung nochmals als Natriumsalz aus Alkohol umkristallisiert wurde.

Der Farbstoff ist in Wasser ebenso wie in Alkalien mit gelbstichig roter Farbe ziemlich schwer löslich, ebenso in salzsaurer Lösung mit blaustichig roter Farbe. Auf Wolle färbt er im sauren Bade in roten Tönen und löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit blaustichig roter Färbung. Über seine Konstitution vgl. S. 12.

0,0976 g Substanz gaben bei 18° und 748 mm 7,1 ccm N.
0,0985 g Substanz gaben 0,0635 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{16}H_{11}N_2SO_4Na$, M = 350:	Gefunden:
N = 8,00	8,27 %
S = 9,14	8,86 „

Der in Alkali unlösliche Teil des aus der Mutterlauge mit konzentrierter Natronlauge gewonnenen roten Körpers war bis auf eine geringe Verunreinigung in heißem Benzol löslich, welches beim Eindampfen einen harzigen dunkelroten Rückstand lieferte. Durch abermaliges Lösen in Benzol und Fällen mit Ligroin wurde ein ziemlich reiner, bei etwa 200° schmelzender bläulichroter Körper gewonnen.

Diese Verbindung war in Wasser unlöslich, in Alkohol und Ligroin schwer löslich, in Benzol und Äther leicht löslich; sie löste sich äußerst schwer in verdünnter Natronlauge mit blaustichig roter Farbe. Über seine Konstitution s. S. 12.

Die mit Alkali behandelte und filtrierte Mutterlauge, welche noch stark rot gefärbt war, wurde mit Salzsäure gefällt, der Niederschlag abgesaugt und mit Salzsäure gewaschen. Der rote Farbstoff wurde hierauf mit wäßrigem alkalischem Alkohol ausgezogen, wobei die 1,2,4-Aminonaphtosulfonsäure zurückblieb. Durch Einengen der alkoholischen Lösung ließ sich ein roter Azofarbstoff gewinnen, der, auf Wolle in saurem Bade gefärbt, dem oben beschriebenen Azofarbstoffe sehr ähnlich war. Doch zeigte der neue Körper eine größere Löslichkeit in Wasser und in Alkalien und zwar mit einem auffallend gelben Stich, eine blaustichig rote Lösung in konzentrierter Schwefelsäure dagegen Schwerlöslichkeit in verdünnten Säuren. Ein Vergleich mit dem aus diazotiertem Anilin und 1,4-

Naphtolsulfonsäure hergestellten Farbstoff bewies die vollkommene Identität der beiden Körper.

16. Kondensation eines 2,3,6-Naphtoldisulfonsäurederivates mit Phenylhydrazin.

20 g R-Salz wurden durch Nitrosierung und Reduktion in Aminonaphtoldisulfonsäure übergeführt und diese mit Phenylhydrazin und überschüssiger Bisulfitlösung auf dem Wasserbade erwärmt. Nach etwa 24 Stunden schied sich ein kristallinischer gelber Körper aus, welcher abgesaugt und mit Wasser gewaschen wurde. Das in Wasser schwer lösliche Produkt blieb gegen Alkali bei gewöhnlicher Temperatur beständig; mit Natronlauge erhitzt, gab es einen blaustichig roten Farbstoff, welcher in Wasser schwer löslich war und sich in Salzsäure beim Erhitzen mit blauvioletter Farbe löste, ein Verhalten, welches in Analogie steht zu demjenigen des Reaktionsproduktes aus 1,2,4-Aminonaphtolsulfonsäure.

Konzentrierte Salzsäure löste den gelben Körper mit roter Farbe auf, die beim Erwärmen allmählich über Dunkelrot, Rotbraun und Braun in Gelbrot überging. Das in der Mutterlauge enthaltene leichtlösliche gelbe Kondensationsprodukt ließ sich zwar nicht bei gewöhnlicher Temperatur mit Alkali umwandeln, doch trat schon bei mäßigem Erwärmen mit Natronlauge eine immer intensivere rote Färbung auf, bis sich schließlich ein roter Niederschlag ausschied, welcher selbst bei längerem Erhitzen mit Salzsäure sich nur mit blaustichig roter Farbe löste, also von dem oben erwähnten roten Farbstoff verschieden war.

Auf eine Isolierung und nähere Untersuchung der gefärbten Produkte wurde vorläufig verzichtet; doch zeigt schon die qualitative Prüfung die auffallende Ähnlichkeit der Versuchsresultate mit den bei der Kondensation zwischen der 1,2-Aminonaphtol-4-sulfonsäure und Phenylhydrazin erhaltenen.

17. Einwirkung von Phenylhydrazin auf Anilin-diazo-R-Salz.

4,5 g Anilin-diazo-R-Salz wurden mit 2 g Phenylhydrazin und 25 ccm Bisulfitlösung auf dem Wasserbade bei etwa 80° $^1/_2$ Stunde lang erhitzt. Nach vorübergehender Lösung des

roten Farbstoffes schied sich ein gelber Niederschlag aus, der abgesaugt und mit Kochsalzlösung gewaschen wurde.

Es wurde versucht, den gelben Körper aus Alkohol umzukristallisieren. Man erhielt dabei aber, statt der gelben, rotgefärbte Kristalle, eine Erscheinung, welche sich auch schon beim längeren Erwärmen des gelben Farbstoffes in wäßriger, rascher beim Erwärmen in alkalischer Lösung, zeigte; dagegen blieb er in der Kälte gegen Alkali und Säuren ziemlich beständig. Der rote Farbstoff erwies sich mit dem angewandten Anilindiazo-R-Salz als identisch. Das gleiche gilt für den aus der intensiv gelb gefärbten Mutterlauge erhaltenen roten Farbstoff.

18. Einwirkung von Hydrazin auf Anilin-diazo-R-Salz.

4,5 g Anilin-diazo-R-Salz wurden mit 1,5 g Hydrazinsulfat und 20 g Bisulfitlösung etwa 6 Stunden lang am Wasserbad erhitzt. Beim Erkalten kristallisierte ein gelber Körper aus, welcher isoliert wurde. Er war in Wasser ziemlich leicht mit gelber Farbe löslich; die wäßrige Lösung färbte sich beim Zusatz von verdünnter Natronlauge schon bei gewöhnlicher Temperatur rot, intensiv dunkelrot aber erst beim Erhitzen. Die wäßrige (ebenso wie die alkoholische) Lösung des gelben Produktes färbte sich beim längeren Erhitzen rot; dagegen gelang es, die Verbindung aus verdünntem Alkohol durch Zusatz schwefliger Säure in gelben körnigen Kristallen rein zu erhalten. Beim Stehenlassen an der Luft färbte sich der Körper sehr bald rot und mußte daher rasch der Analyse unterworfen werden.

0,1158 g Substanz gaben bei 18° und 756 mm 6,2 ccm N.
0,1239 g Substanz gaben 0,1267 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{16}H_{12}N_2S_2O_7Na_2$, M = 454:		Gefunden:
N =	6,17	6,15 %
S =	14,10	14,05 „.

Diese Werte sprechen mit großer Wahrscheinlichkeit für das Vorliegen der dem angewendeten Azofarbstoff entsprechenden Hydrazoverbindung. Bemerkenswert ist, daß der als festes Produkt erhaltene Hydrazokörper, auf Wolle im sauren Bade unter Zusatz von Bisulfitlösung fixiert, trotz seiner sonstigen

Unbeständigkeit, seine gelbe Färbung selbst beim längeren Liegenlassen an der Luft und am Lichte nicht ändert.

Der bei der Behandlung der Hydrazoverbindung oder der gelben Mutterlauge mit Alkali entstehende rote Farbstoff war Anilin-diazo-R-Salz.

Wahrscheinlich ist, daß analoge Vorgänge, wie die hier geschilderten, auch bei dem Versuche mit Phenylhydrazin und Anilin-diazo-R-Salz sich abspielen.

19. Kondensation von Anilin-diazo-Schäffersalz und Phenylhydrazin.

21 g Anilin-diazo-Schäffersalz wurden mit 15 g Phenylhydrazin und 150 ccm Bisulfitlösung am Wasserbade angewärmt, alsdann auf freier Flamme bis zum Eintreten einer lebhaften Gasentwicklung weiter erhitzt, darauf noch kurze Zeit aufgekocht und schließlich unter lebhaftem Umschütteln langsam abgekühlt, wobei sich ein intensiv gelb gefärbter kristallinischer Körper ausschied, welcher abgesaugt und mit Kochsalzlösung ausgewaschen wurde. Die Ausbeute betrug 25,5 g = 65 % der Theorie.

Das feste Reaktionsprodukt, welches sich in Wasser ziemlich schwer mit gelber Farbe löste, veränderte sich bei gewöhnlicher Temperatur weder mit verdünntem, noch mit konzentriertem Alkali. Es wurde daher, um etwa darin vorhandene Phenylhydrazin-N-sulfonsäure zu entfernen, mit verdünnter Natronlauge angerieben, abgesaugt und mit Wasser und Alkohol gewaschen. Dreimaliges Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol ermöglichte die Gewinnung eines anscheinend reinen Produktes in glänzenden gelben nadelförmigen Kristallen, welche in Wasser ziemlich schwer, in Natronlauge schwerer, in absolutem Alkohol sehr schwer, in verdünntem Alkohol leichter, in Äther und Benzol unlöslich waren. Der Körper war ein Farbstoff, welcher Wolle im sauren Bade in intensiv rein gelben Tönen anfärbte und der einen auffallend süßen Geschmack zeigte.

Der Körper gab beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure eine tiefer gelb gefärbte Lösung, in welcher sich mit Benzaldehyd beträchtliche Mengen abgespaltenen Phenylhydrazins nachweisen ließen.

Analysen wurden sowohl von dem bei der Behandlung mit kalter Natronlauge entstehenden (als Dinatriumsalz angesehenen) Körper (A), sowie auch von dem bei der Behandlung dieses Produktes mit verdünnter kalter Salzsäure erhaltenen (als Mononatriumsalz angesehenen) Körper (B) ausgeführt. Mit der Theorie genau übereinstimmende Resultate konnten nicht erzielt werden.

Analyse von A.

Ber. für $C_{28}H_{21}N_6S_2O_6Na_2$,	Gefunden:		
M = 650:	I.	II.	III.
N = 12,88	12,75	12,62	12,77 %
S = 9,82	10,69	10,49	10,50 „
Na = 7,05	—	4,96	4,87 „.

Analyse von B.

Berechnet für $C_{28}H_{23}N_6S_2O_6Na$,	Gefunden:	
M = 628:	I.	II.
N = 13,38	12,26	12,16 %
S = 10,13	10,12	9,94 „
Na = 3,66	4,27	4,13 „.

Für das Atomverhältnis von N:S ergibt sich, mit Schwankungen in den Zehnteln, annähernd 3:1, bzw. 6:2, was mit der Auffassung des gelben Produktes als einer Triphenyltrihydrazino-Naphtalin-disulfonsäure übereinstimmt (vgl. S. 15).

5 g des gelben Kondensationsproduktes wurden mit verdünnter Natronlauge angerührt und dann so lange auf dem Wasserbad erwärmt, bis eine mit Wasser verdünnte Probe auf Fließpapier nur mehr einen schwachgelben Auslauf zeigte. Dabei trat zuerst eine rötliche Färbung, dann Lösung und endlich die Abscheidung eines roten Farbstoffes ein, welcher abgesaugt und mit Wasser angerieben, nochmals abgesaugt und mit Wasser bis zur vollständigen Entfernung des gelben Farbstoffes gewaschen wurde. Eine Auskochung der neuen Verbindung mit Alkohol ergab schließlich bläulichrote nadelförmige Kristalle, welche vom Anilin-diazo-Schäffersalz-Farbstoff sowohl durch die sehr blaustichig rote wäßrige Lösung, als auch durch die Schwerlöslichkeit in Wasser, Alkali und Alkohol verschieden waren. Aus dem Filtrat schied sich auf Zusatz von Benzaldehyd eine größere Menge des Phenylhydrazons ab. Durch Baryumchlorid wurde aus der angesäuerten Lösung Baryumsulfat (oder Baryumsulfit) gefällt, was auf die Anwesen-

heit abgespaltener Schwefelsäure (oder schwefliger Säure) deutet. Auch ergab eine Probe, welche während der Farbstoffbildung mittels Alkali entnommen wurde, beim Sauerkochen eine merkbare Schwefligsäureentwicklung, eine Tatsache, welche auf das Vorhandensein einer wohl am Stickstoff sitzenden Sulfogruppe hinweist, welche bei der Farbstoffbildung durch Alkali als Sulfit abgespalten wird.

Der Versuch, eine quantitative Umwandlung des gelben Farbstoffes in den roten zu erzielen, scheiterte bisher an der großen Empfindlichkeit des roten Farbstoffes gegen ein längeres oder stärkeres Erhitzen mit Alkali. Der rote Farbstoff geht ebenso wie der aus der 1,2,4-Aminonaphtolsulfonsäure erhaltene beim Erhitzen mit Salzsäure mit blauvioletter Farbe in Lösung.

0,1313 g Substanz gaben bei 24° und 754 mm 14,3 ccm N.
0,1218 g Substanz gaben 0,0645 g $BaSO_4$.
0,0410 g Substanz gaben 0,0075 g Na_2SO_4.

Berechnet für $C_{22}H_{15}N_4SO_4Na$, M = 454:		Gefunden:
N	= 12,33	12,12 %
S	= 7,05	7,28 „
Na	= 5,08	5,90 „.

In konzentrierter Salzsäure löste sich das aus Anilin-diazo-Schäffersalz erhaltene Produkt mit gelbroter Farbe auf und gab beim Erwärmen die Stufen: Gelbrot, Rotbraun, Braun, Violettbraun, Rötlichbraun; schließlich schied sich ein brauner Niederschlag ab. Mit konzentrierter Natronlauge, besonders beim Erwärmen, ging dieser in den oben erwähnten schwer löslichen, blaustichig roten Farbstoff über. Die Auflösung des gelben Körpers in konzentrierter Schwefelsäure war rotviolett und färbte sich beim Erhitzen braun, führte jedoch weder beim Verdünnen, noch bei der Behandlung mit Alkali zu einem faßbaren Farbstoff.

Die Mutterlauge des Kondensationsproduktes aus Phenylhydrazin und Anilin-diazo-Schäffersalz war intensiv gelb gefärbt und gab bei der Behandlung mit verdünntem Alkali schon bei Zimmertemperatur den Farbstoff Anilin-diazo-Schäffersalz. Es lag also wohl in dem leichtlöslichen gelben Farbstoff die Bisulfitverbindung des Anilin-diazo-Schäffersalzes vor.

20. Kondensation von Anilin-diazo-Schäffersalz und Bisulfit.

7 g Anilin-diazo-Schäffersalz wurden mit 50 ccm Bisulfitlösung auf dem Wasserbad und über freier Flamme erhitzt. Der rote Farbstoff ging allmählich mit gelber Farbe in Lösung, worauf, besonders beim Abkühlen, eine reichliche Menge eines, gelben Körpers abgeschieden wurde. Derselbe wurde abgesaugt und mit Kochsalzlösung gewaschen.

Der gelbe feste Körper war in Wasser leicht löslich und färbte sich mit verdünntem Alkali bei gewöhnlicher Temperatur oder auch beim Erhitzen seiner wäßrigen Lösung dunkelrot, indem er, wie ein Vergleich erkennen ließ, in Anilin-diazo-Schäffersalz überging. Er konnte im sauren Bade, dem zur Vermeidung der Oxydation Bisulfit zugesetzt wurde, auf Wolle mit stark gelber, ziemlich licht- und luftbeständiger Färbung fixiert werden. Es lag hier also anscheinend in der gelben Ausscheidung eine Bisulfitverbindung des erwähnten Azofarbstoffes vor. Sie wurde mit wenig Wasser gelöst und mit Phenylhydrazin erwärmt, wobei eine Kondensation bzw. die Abscheidung eines schwer löslichen Produktes zunächst nicht beobachtet wurde. Dem Gemisch wurde darauf ein Überschuß von Bisulfitlösung zugesetzt; nunmehr trat beim Erwärmen allmählich die Ausscheidung eines gelben kristallinischen Körpers ein, welcher beim Abkühlen in noch reichlicherer Menge ausfiel.

Eine Untersuchung dieses gelben Reaktionsproduktes auf sein Verhalten gegen verdünnte Natronlauge, sowie seine Löslichkeit in Wasser und Alkohol, ergab, daß der Körper mit dem schwer löslichen, gegen Alkali in der Kälte beständigen Kondensationsprodukt aus Anilin-diazo-Schäffersalz, Phenylhydrazin und Bisulfit identisch war.

Es war also durch diesen Versuch die schon öfters betonte Stufenfolge des Reaktionsvorganges bei derartigen Kondensationen sichtbar gemacht und ein neuer Anhalt für die Konstitution des schwer löslichen gelben Körpers geliefert.

21. Kondensation von Rotöl-diazo-Schäffersalz und Phenylhydrazin.

15 g Rotöl-diazo-Schäffersalz wurden mit 10 g Phenylhydrazin und 100 ccm Bisulfitlösung am Wasserbade angewärmt und auf der Flamme kurze Zeit gekocht, wobei lebhafte Gasentwicklung stattfand. Es schied sich, besonders reichlich beim Abkühlen, ein gelber, kristallinischer Körper aus. Es zeigte sich, daß der ausgefallene Körper aus einem in Wasser schwerer, bei gewöhnlicher Temperatur gegen Alkali beständigen und aus einem leicht löslichen, bei Zimmertemperatur mit Alkali leicht veränderlichen Körper zusammengesetzt war.

Um diese beiden Körper zu trennen, wurde der ausgewaschene Niederschlag in einer Reibschale mit verdünnter Natronlauge innig verrieben, einige Zeit lang stehen gelassen, dann abgesaugt, ein wenig mit Wasser und Natronlauge und schließlich mit Alkohol bis zur Entfernung des Alkalis ausgewaschen. Das stark rot gefärbte Filtrat enthielt den Toluidin-diazo-Schäffersalz-Farbstoff. Der schwer lösliche Rückstand war gegen verdünnte und konzentrierte Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur anscheinend unempfindlich; beim längeren Erhitzen schied sich jedoch ein blaustichig roter, schwer löslicher Farbstoff aus, dessen heiße Lösung in Salzsäure die blauviolette Färbung aufwies, wobei gleichfalls eine Schwefligsäureentwicklung beobachtet wurde. Der gelbe Körper wurde aus verdünntem Alkohol in glänzenden gelben nadelförmigen Kristallen erhalten. In seinen Eigenschaften stimmte er mit dem aus Anilin-diazo-Schäffersalz erhaltenen gelben Kondensationsprodukt in weitgehendem Maße überein. — Die Färbung auf Wolle, in saurem Bade, war allerdings etwas grünstichiger, als die des eben erwähnten gelben Farbstoffes; auch fehlt beim Erwärmen des aus Toluidin-diazo-Schäffersalz gewonnenen Farbstoffes mit konzentrierter Salzsäure die bei dem ersten Körper auftretende braunviolette Nuance. Über seine Konstitution s. S. 16.

0,1139 g Substanz gaben bei 20° und 752 mm 11,4 ccm N.
0,1318 g Substanz gaben 0,0928 g $BaSO_4$.
0,1014 g Substanz gaben 0,0217 g Na_2SO_4.

Berechnet für $C_{19}H_{20}N_6S_2O_6Na_2$, M = 664:		Gefunden:
N	= 12,65	11,83 %
S	= 9,64	9,67 „
Na	= 6,93	6,95 „.

22. Kondensation von Xylidin-diazo-R-Salz und Phenylhydrazin.

20 g Xylidin-diazo-R-Salz wurden mit 10 g Phenylhydrazin und 100 ccm Bisulfitlösung auf dem Wasserbad angewärmt und kurze Zeit auf der Flamme erhitzt. Es schied sich ein gelber Niederschlag in geringer Menge ab; längeres Erhitzen gab keine größere Ausbeute. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsprodukt abgesaugt und mit Kochsalzlösung gewaschen.

Der gelbe Niederschlag bestand aus einem leicht löslichen, mit Alkali leicht veränderlichen Anteil und einem schwer löslichen, gegen Alkali in der Kälte beständigen Körper. Die Trennung wurde wieder durch Verreiben des festen Körpers mit verdünnter Natronlauge bewirkt.

In ihren Eigenschaften entsprechen beide Produkte den bei den oben beschriebenen Versuchen erhaltenen analogen Körpern. Beim Erwärmen mit konzentrierter Salzsäure veränderte sich das in Wasser schwer lösliche gelbe Produkt auffallenderweise nicht, sondern behielt seine gelbrote Lösungsfarbe bei.

23. Kondensation von Naphtolblauschwarz und Phenylhydrazin.

I. 6,5 g Naphtolblauschwarz wurden mit 2 g Phenylhydrazin und 25 g Bisulfitlösung $^1/_2$ Stunde lang am Wasserbad erwärmt. Es trat ein Farbenumschlag von Blau nach Gelbrot ein, und eine Tüpfelprobe zeigte schließlich das völlige Verschwinden des blauen Farbstoffes. Die Lösung wurde abgekühlt und mit konzentrierter Natronlauge mäßig erwärmt, bis eine Probe auf Papier nun mehr einen schwachen gelben Rand zeigte; die Farbe der Lösung war in Braunviolett umgeschlagen, und gleichzeitig schied sich ein Niederschlag aus derselben aus. Die Masse wurde nunmehr vorsichtig mit konzentrierter Salzsäure angesäuert, nachdem sie gut gekühlt worden war. Dabei schlug die Lösungsfarbe in Graublau und schließlich in Blau

um. Die reichlich entstandene Ausscheidung wurde abgesaugt und mit Kochsalzlösung gewaschen (Analyse s. u.).

Das neue Kondensationsprodukt war in Wasser ziemlich leicht mit rotvioletter, in Ammoniumcarbonat ebenso wie in Sodalösung mit graublauer, in Natronlauge mit violetter und in Salzsäure mit rotvioletter Farbe löslich. Der Körper löste sich leicht in Natronlauge, etwas schwerer in Salzsäure, schwer in Alkohol und war unlöslich in Äther oder Benzol. Mit Naphtolblauschwarz ist der Körper also nicht identisch.

II. 13 g Naphtolblauschwarz wurden mit 4 g Phenylhydrazin und 50 g Bisulfitlösung unter Zusatz von 50 ccm Wasser am Wasserbade vorgewärmt und ganz kurze Zeit auf freier Flamme erhitzt. Die Farbe schlug dabei, ohne daß die Bildung eines gelbroten Zwischenproduktes beobachtet werden konnte, von Blau nach Violett um, und beim Abkühlen der Mischung fiel ein Niederschlag aus, dessen Menge durch Zusatz von Kochsalzlösung vermehrt wurde. Der Niederschlag wurde abgesaugt und mit Kochsalzlösung ausgewaschen. Das Kondensationsprodukt war mit dem bei I. erhaltenen Körper vollkommen identisch.

Der neue Farbstoff färbte auf Wolle in schwach saurem Bade ein blaustichiges Schwarz.

Daß der bei I. erhaltene leicht lösliche gelbrote Körper als ein bisher nicht faßbares Zwischenprodukt anzusehen ist, konnte durch eine Kochung des Endproduktes mit etwas Phenylhydrazin und überschüssiger Bisulfitlösung am Wasserbade gezeigt werden, wobei eine intensiv gelbrot gefärbte Lösung entstand, welche sich mit Natronlauge wieder in den ursprünglichen neuen blauschwarzen Farbstoff überführen ließ.

I. 0,1227 g Substanz gaben bei 21° und 744 mm 12,5 ccm N.
II. 0,1409 g Substanz gaben bei 20° und 754 mm 14,6 ccm N.
I. 0,1735 g Substanz gaben 0,1735 g $BaSO_4$.
II. 0,1152 g Substanz gaben 0,1113 g $BaSO_4$.

	Gefunden:	
	I.	II.
N	= 11,35	11,76 %
S	= 13,74	13,26 „
Na	= Spuren	

24. Kondensation von Alizarinrot S und Phenylhydrazin.

10 g Alizarinrot S wurden mit 6 g Phenylhydrazin und 100 g Bisulfitlösung am Rückflußkühler 12 Stunden lang erhitzt. Es schied sich ein schwarzbraunes Reaktionsprodukt in reichlicher Menge aus, welches abgesaugt und mit Kochsalzlösung ausgewaschen wurde.

Der Körper wurde in heißer Natronlauge gelöst, von dem ungelösten schwarzen Rückstand filtriert und hierauf unter Kühlung bei etwa 18°—20° mit Salzsäure gefällt. Es schied sich ein gelbstichig brauner Körper aus, der abgesaugt und aus absolutem Alkohol kristallisiert wurde.

Der neue Körper zeigte in seinem Verhalten (ziemlich große Löslichkeit in Wasser mit bräunlichgelber Farbe, Schwerlöslichkeit in Salzsäure, Leichtlöslichkeit in Alkali und Alkohol) eine große Ähnlichkeit mit dem Ausgangsmaterial, löste sich aber zum Unterschiede von diesem in Natronlauge rotviolett (Alizarinrot S löst sich in Natronlauge blauviolett), fixierte sich auf chromgebeizter Wolle in rotbraunen (Alizarinrot S in violetten) Tönen und war auch in Salzsäure etwas schwerer löslich als dieses.

Der neue Körper kann schon durch mäßiges Erhitzen mit verdünnter Salzsäure leicht wieder gespalten werden, wobei Alizarinrot S gebildet wird.

Über seine Konstitution vgl. S. 18.

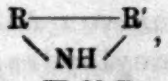
0,0511 g Substanz gaben bei 24° und 751 mm 3,4 ccm N.

Berechnet für $C_{20}H_{14}N_2O_6S$, M = 410:	Gefunden:
N = 6,83	6,84 %.

Zum Schluß seien die Ergebnisse der Versuche über die Einwirkung von Phenylhydrazin und Bisulfit auf Naphtol- und Naphtylaminderivate nochmals übersichtlich zusammengestellt:

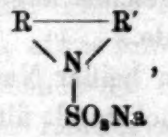
I. Die Einwirkung von Phenylhydrazin und Bisulfit auf Naphtol und Naphtylamin bzw. ihre Derivate verläuft nicht einheitlich:

A) Bei den Derivaten der α-Reihe werden vorzugsweise Hydrazinsulfonsäuren, $R.NH.N(SO_3Na).R'$, gebildet, welche beim Behandeln mit Alkali Azokörper, $R.N{=}N.R'$, geben und bei der Einwirkung von Salzsäure teils in Carbazole

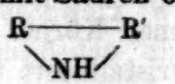


teils in Diaminokörper $H_2N.R—R'.NH_2$ übergehen, indem eine Art Benzidinumlagerung stattfindet.

B) Bei Derivaten der β-Reihe entstehen Carbazol-N-sulfonsäuren



die durch Zerlegung mit Säuren oder Alkalien in Carbazole



übergehen.

Es wurde erhalten (entweder unmittelbar oder mittelbar):

1. Aus α-Naphtol:

α-Phenonaphtocarbazol.

2. Aus 1,4-Naphtolsulfonsäure ebenso wie aus 1,4-Naphtylaminsulfonsäure eine

Phenyl-α-naphtylhydrazin-N,4-disulfonsäure,

welche einerseits durch Behandlung mit Alkali in Benzol-azo-α-naphtalin-4-sulfonsäure, $C_6H_5.N{=}N.C_{10}H_6.SO_3Na$, andererseits durch Einwirkung von Salzsäure in p-Aminophenyl-1-aminonaphtalin-4-sulfonsäure übergeht; als Nebenprodukte entsteht die Phenyl-α-Naphtylhydrazin-N-monosulfonsäure bzw. das Benzol-azo-α-Naphtalin neben α-Naphtol und α-Phenonaphtocarbazol.

3. Aus 1,5-Naphtylaminsulfonsäure:

1,2,5-Carbazolsulfonsäure.

4. Aus 1,6-Naphtylaminsulfonsäure:

1,2,6-Carbazolsulfonsäure,

und 1,6-Benzolazonaphtalinsulfonsäure,

$C_6H_5.N{=}N.C_{10}H_6.SO_3Na$.

5. Aus 2,1-Naphtylamin- ebenso wie aus 2,1-Naphtolsulfonsäure, neben dem 2,1-Naphtophenocarbazol, die 2,1-Carbazolsulfonsäure und das 2,3-Phenonaphtocarbazol.

6. Aus 2,6-Naphtolsulfonsäure:

2,1,6-Carbazolsulfonsäure.

7. Aus 2,3,6-Naphtoldisulfonsäure:

2,1-Carbazol-3,6-disulfonsäure.

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

98. 2. Mitteilung über lactonähnliche Anhydride acylierter Aminosäuren;[1])

von

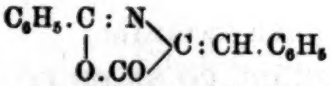
Ernst Mohr.

Über das Lacton der Benzoyl-α-aminoisobuttersäure;

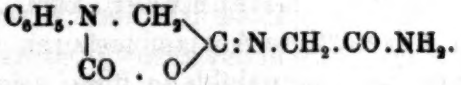
bearbeitet in Gemeinschaft mit **Th. Geis.**[2])

Theoretischer Teil.

Die bisher dargestellten Lactone acylierter Aminofettsäuren der aliphatischen oder aromatisch-aliphatischen Reihe gehören entweder dem Typus des von Erlenmeyer[3]) dargestellten Benzalhippursäurelactons an:



oder dem des von Leuchs[4]) dargestellten N-Phenylglycyl-glycinamid-N-carbonsäurelactons:



Hier kommen zunächst nur die Lactone der ersten Art in Betracht.

Es wurde bereits in der Einleitung zur ersten Mitteilung[5])

---

[1]) 1. Mitteilung s. dies Journ. [2] **80**, 521 (1909).

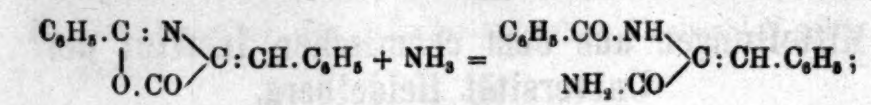
[2]) Dissertation, Heidelberg, 1909; vorläufige Mitteilung: Ber. **41**, 798 (1908).

[3]) Erlenmeyer jun., Ann. Chem. **275**, 3 (1893); **307**, 70 (1899); Ber. **33**, 2040 (1900).

[4]) Leuchs u. Manasse, Ber. **40**, 3245 (1907); Leuchs u. La Forge, **41**, 2586 (1908).

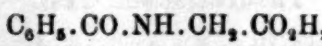
[5]) Dies. Journ. [2] **80**, 525 (1909).

hervorgehoben, daß diese Lactone sehr reaktionsfähig sind. Das Benzalhippursäurelacton addiert z. B. leicht Ammoniak, Anilin und Alkohole[1]) unter Amid-, Anilid- oder Esterbildung:

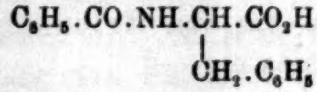


das Lacton ist also in präparativer Hinsicht ebenso wertvoll wie ein Säureanhydrid, -chlorid oder -azid. Es ist daher erwünscht, auch die Lactone der einfachst gebauten Benzoylaminofettsäuren kennen zu lernen. Solche Versuche hat Erlenmeyer im Anschluß an seine Untersuchung des Benzalhippursäurelactons ausgeführt. Erlenmeyer fand[2]), daß unter denjenigen Bedingungen, unter denen die Benzalhippursäure durch Essigsäureanhydrid in ihr so leicht isolierbares Lacton übergeführt wird,

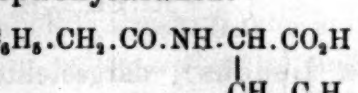
Hippursäure:



Benzoylphenylalanin:



und Phenylacetylphenylalanin:



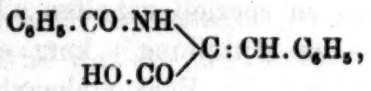
keine Lactone liefern. Erlenmeyer kam daher zu dem Schluß, daß nur ungesättigte Acylaminosäuren vom Typus der Benzalhippursäure der Lactonbildung fähig seien.

Zu einer Vermutung, welche mit diesem Schlusse Erlenmeyers nicht, oder wenigstens nur teilweise übereinstimmt, führte uns folgende Überlegung. Da Acetyl- und Benzoylanthranilsäure ebenso große Neigung zur Lactonbildung zeigen, wie Benzalhippursäure, so liegt die Vermutung nahe, daß die Lactonbildung leicht und glatt bei allen Säuren erfolgt, die in α-Stellung neben dem Carboxyl kein Methylen- oder Methin-Wasserstoffatom haben:

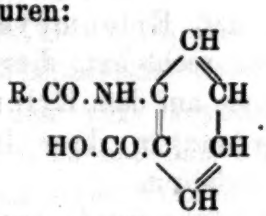
---

[1]) Erlenmeyer jun., Ann. Chem. 337, 269 (1904).
[2]) Erlenmeyer jun., Ann. Chem. 275, 7 (1893); 307, 74—77 (1899).

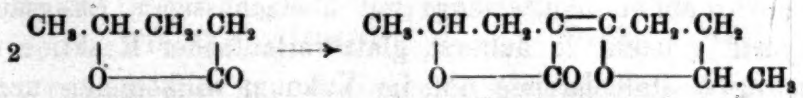
Benzalhippursäure:



Acylanthranilsäuren:



Es wäre ja vielleicht möglich, daß der Mißerfolg bei Erlenmeyers Versuchen mit der Hippursäure usw. seinen Grund darin hat, daß entgegen Erlenmeyers Ansicht primär zwar ein Lacton entsteht, daß dieses sich aber sekundär in irgend einer bisher noch unbekannten Weise verändert, etwa durch Kondensation, bei der die α-ständigen Methylen- oder Methinwasserstoffatome beteiligt sind. Daß diese Methylengruppe unter den hier vorliegenden Bedingungen sehr kondensationsfähig ist, hat Erlenmeyer[1]) an verschiedenen Beispielen gezeigt. Auch die einfachsten Lactone kondensieren sich (unter dem Einflusse von Natriumäthylat) leicht in dieser Weise[2]):



Valerolacton — Divalerolacton.

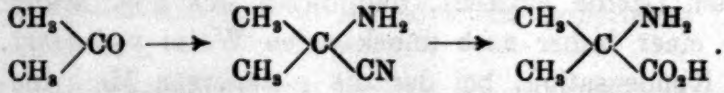
Wenn diese Vermutung richtig ist, ist zu erwarten, daß auch solche Benzoyl-α-aminofettsäuren, die am α-Kohlenstoffatom anstatt der Wasserstoffatome zwei Alkyle haben, wie z. B. die Benzoyl-α-aminoisobuttersäure, $C_6H_5.CO.NH.C(CH_3)_2.CO_2H$, sich hinsichtlich der Lactonbildung genau wie die Benzalhippursäure oder Acetylanthranilsäure verhalten. Das ist nun tatsächlich der Fall: die Benzoyl-α-aminoisobuttersäure spaltet leicht und glatt ein Molekül Wasser ab:

[1]) Erlenmeyer jun., Ann. Chem. **337**, 220 (1904).

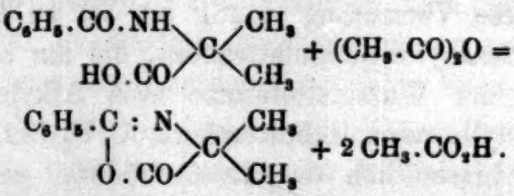
[2]) Fittig, Ber. **17**, 3014 (1884); Fittig, Rasch u. Dubois, Ann. Chem. **256**, 59, 126, 134 (1890); Fittig u. Ström, **267**, 191 (1892).

Der Erlenmeyersche Satz ist also in seiner ursprünglichen Fassung etwas zu speziell gehalten. Betreffs der bereits in der vorhergehenden Mitteilung[1]) kurz erwähnten Lactone des Benzoylalanins und des Benzoylphenylalanins möge hier schon bemerkt werden, daß Erlenmeyer in einem wesentlichen Punkte vollkommen recht hat: diese offenbar recht veränderlichen Lactone können auf dem Erlenmeyerschen Wege wohl kaum isoliert werden; zu ihrer Isolierung muß man wesentlich vorsichtiger verfahren.

Die α-Aminoisobuttersäure wurde nach der Vorschrift von Zelinsky und Stadnikoff[2]) durch Verseifung des aus Aceton, Salmiak und Cyankalium darstellbaren α-Aminoisobuttersäurenitrils gewonnen:



Die Benzoylierung der α-Aminoisobuttersäure nach E. Fischers Methode[3]) (in gesättigter, wäßriger Natriumbicarbonatlösung) lieferte aus unbekannten Gründen nur mangelhafte Ausbeuten; dieselben wurden aber befriedigend bei Anwendung des leichter löslichen Kaliumbicarbonats und bei sehr langsam geleiteter Benzoylierung. Beim Erwärmen der Benzoyl-α-aminoisobuttersäure mit überschüssigem Essigsäureanhydrid entsteht in äußerst glatt verlaufender Reaktion das prächtig kristallisierende und im Vakuum vollkommen unzersetzt destillierende Lacton der Benzoyl-α-aminoisobuttersäure:



Dieses Lacton ist vollkommen farblos. Auch unter Erlenmeyers Lactonen vom Typus des Benzalhippursäurelactons

---

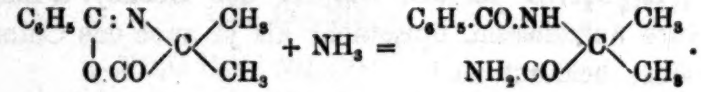
[1]) Dies. Journ. [2] 80, 524 (1909).

[2]) Zelinsky und Stadnikoff, Ber. 39, 1722 (1906). Seltsamerweise scheinen die genannten Autoren diese sehr simple Variation der ihnen bekannten Curtius-Jayschen Glycocollsynthese (aus Formaldehyd, Salmiak und Cyankalium) für etwas wesentlich Neues und Eigenartiges zu halten.

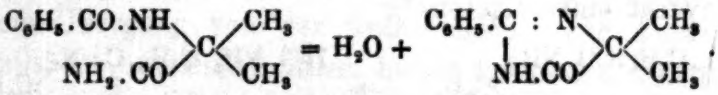
[3]) E. Fischer, Ber. 32, 2454 (1899).

finden sich sehr schwach gefärbte und farblose.[1]) Die Farbe der Lactone acylierter Anthranilsäuren variieren auch sehr[2]) (fast farblos bis intensiv citronengelb), ohne daß man die Abhängigkeit der Farbe von der Konstitution scharf formulieren kann.

Das Lacton der Benzoyl-α-aminoisobuttersäure zeigt dieselbe große Reaktionsfähigkeit, welche an den Lactonen der Benzalhippursäure und der Acylanthranilsäuren schon seit längerer Zeit bekannt ist und diesen Lactonen in präparativer Hinsicht praktischen Wert verleiht. Mit Ammoniak und Anilin reagiert das Lacton der Benzoyl-α-aminoisobuttersäure sehr leicht und glatt unter Amid- und Anilidbildung:



In Übereinstimmung mit den Amiden der oben genannten Säuren wird das der Benzoyl-α-aminoisobuttersäure beim kurzen Aufkochen mit verdünnter Alkalilauge nicht, oder nur in sehr geringem Umfange unter Ammoniakentwickelung verseift; die Hauptmenge des Amids geht unter intramolekularer Wasserabspaltung in das schwach saure cyklische Imid der Benzoyl-α-aminoisobuttersäure über:



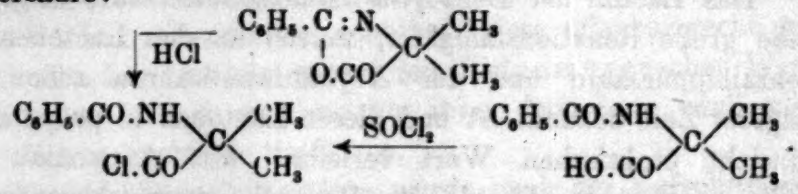
Die Stellung des Wasserstoffatoms und der Doppelbindung im Heterocyklus des Imids ist noch unbestimmt.[3]) Das Imid löst sich nur in überschüssiger Sodalösung und ohne erkennbare Entwickelung von Kohlendioxydblasen; aus ätzalkalischer Lösung wird es durch Kohlensäure sofort gefällt. Durch längeres Kochen mit überschüssiger, verdünnter Natronlauge wird der Heterocyklus des Imids ziemlich schnell unter Ammoniakentwickelung gesprengt.

Das Verhalten des Lactons der Benzoyl-α-aminoisobuttersäure gegen Ammoniak und das des Amids gegen Natronlauge steht also in Übereinstimmung mit H. Meyers Lactonregel.[4])

---

[1]) Erlenmeyer jun., Ann. Chem. 337, 270—271 (1904).
[2]) Siehe 1. Mitteilung S. 524. [3]) Siehe 1. Mitteilung S. 526.
[4]) S. 1. Mitteilung S. 527, u. H. Meyer, Monatshefte 20, 731 (1899).

Eine recht merkwürdige Reaktion spielt sich ab, wenn man trockenen Chlorwasserstoff auf das Lacton bei Zimmertemperatur leitet. Unter Addition eines Moleküls Chlorwasserstoff entsteht eine Substanz, die identisch ist mit dem Einwirkungsprodukt von Thionylchlorid auf Benzoyl-α-aminoisobuttersäure:



Aus diesem Grunde wird man geneigt sein, die Verbindung $C_{11}H_{12}O_2NCl$ als das Chlorid der Benzoyl-α-aminoisobuttersäure aufzufassen, umsomehr als ja auch das Chlorid der Hippursäure bekannt ist.[1])

Diese Auffassung steht aber noch nicht ganz fest; es wäre auch möglich, daß die Verbindung $C_{11}H_{12}O_2NCl$ das salzsaure Salz des Lactons der Benzoyl-α-aminoisobuttersäure[2]) ist. Ob allerdings der Heterocyklus des Lactons basische Eigenschaften hat, müssen spätere Versuche erst noch zeigen. Auf jeden Fall ist es beachtenswert, daß aus Anthranoylanthranilsäure mit Thionylchlorid kein Säurechlorid entsteht, sondern das Chlorhydrat eines Lactons[3]):

Da aber die Verbindung $C_{11}H_{12}O_2NCl$ mit Natronlauge anscheinend nicht das Lacton regeneriert, so dürfte wenigstens vor der Hand die Auffassung als Säurechlorid die größere Wahrscheinlichkeit für sich haben. Es ist beachtenswert, daß Benzoyl-α-aminoisobuttersäure im Gegensatz zur Hippursäure mit Thionylchlorid auffallend glatt reagiert; gelb oder rot gefärbte Nebenprodukte treten hier nicht, oder nur in recht geringer Menge auf. Mit Anilin, Methyl- und Äthylalkohol reagiert das Chlorid der Benzoyl-α-aminoisobuttersäure in der

---

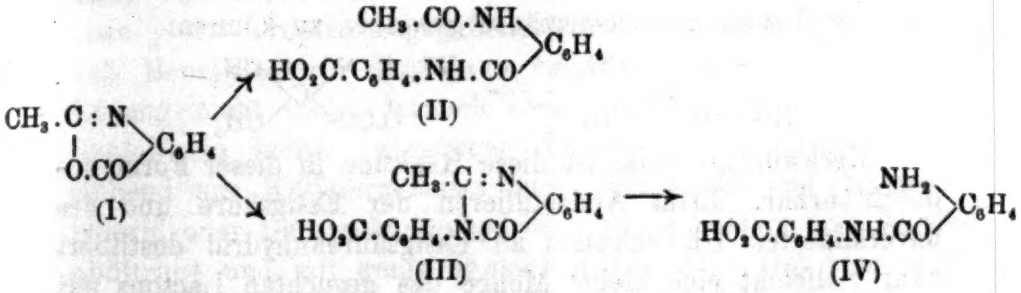
[1]) E. Fischer, Ber. 38, 612 (1905).

[2]) Das Hippurylchlorid ist wohl sicher ein wahres Säurechlorid und nicht das Chlorhydrat eines Lactons.

[3]) G. Schroeter, Ber. 40, 1613 (1907).

normalen Weise unter Anilid- bzw. Esterbildung. Für die Konstitution des Chlorids kann man hieraus keinen Schluß ziehen, da das Lacton bzw. sein „Chlorhydrat" unter diesen Bedingungen die gleichen Reaktionsprodukte liefern muß, wie das Chlorid.

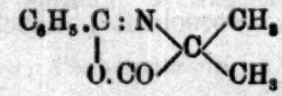
Das Lacton der Acetylanthranilsäure (das sog. „Acetylanthranil" (I) liefert beim Zusammenschmelzen mit Anthranilsäure neben Acetylanthranoylanthranilsäure (II) noch ein kompliziertes Kondensationsprodukt (o-Carboxyphenylmethyloxophenylaminazin; III), welches bei vorsichtiger Behandlung mit alkoholischer Kalilauge in Anthranoylanthranilsäure (IV) übergeht[1]):



Da das Acetylanthranilsäurelacton sehr leicht aus Anthranilsäure gewonnen werden kann, so ist diese Reaktionsfolge ein Übergang von der Anthranilsäure zur Anthranoylanthranilsäure, unähnlich allen bisher bekannten Übergängen vom Glycin zum Glycylglycin:

$$NH_2.C_6H_4.CO_2H \longrightarrow NH_2.C_6H_4.CO{-}NH.C_6H_4.CO_2H$$
$$NH_2.CH_2.CO_2H \longrightarrow NH_2.CH_2.CO{-}NH.CH_2.CO_2H.$$

Könnte man diese Methode auf die aliphatischen α-Aminosäuren übertragen, so wäre damit eine neue Polypeptidsynthese gefunden. Wir haben einige Versuche in dieser Richtung ausgeführt und haben in der Tat beim Zusammenschmelzen von Glycocoll mit dem Lacton der Benzoyl-α-aminoisobuttersäure ein Benzoyldipeptid, das Benzoyl-α-aminoisobutyrylglycin gewonnen:

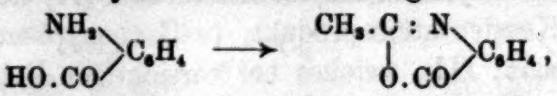


$$+ NH_2.CH_2.CO_2H =$$
$$C_6H_5.CO{-}NH.C(CH_3)_2.CO{-}NH.CH_2.CO_2H.$$

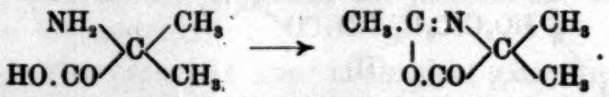
[1]) Anschütz, Schmidt u. Greiffenberg, Ber. 35, 3477 (1902).

Infolge Materialmangels konnte die Abspaltung der Benzoylgruppe aus diesem Benzoyldipeptid bisher noch nicht in Angriff genommen werden.

Da Anthranilsäure durch Erhitzen mit mehr als 2 Mol. Essigsäureanhydrid sehr leicht in einer einzigen Operation in das Lacton der Acetylanthranilsäure übergeführt werden kann[1]),



so hofften wir, mittels derselben Methode ebenso leicht in einer einzigen Operation aus α-Aminoisobuttersäure das Lacton der Acetyl-α-aminoisobuttersäure gewinnen zu können:

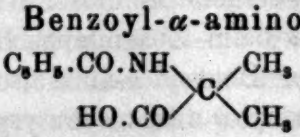


Merkwürdigerweise ist diese Reaktion in dieser Form undurchführbar. Beim Abdestillieren der Essigsäure und des unveränderten Überschusses an Essigsäureanhydrid destilliert zwar vielleicht eine kleine Menge des gesuchten Lactons mit über; die Hauptmenge der α-Aminoisobuttersäure bleibt aber in Gestalt einer noch nicht näher untersuchten Substanz im Destillierkolben zurück.

Die Untersuchung aller hier erwähnten Substanzen und Reaktionen soll später fortgesetzt werden.

Experimenteller Teil.

Benzoyl-α-aminoisobuttersäure,



; $C_{11}H_{13}O_3N = 207{,}1$.

Die Benzoylierung der α-Aminoisobuttersäure[2]) gelingt nach der E. Fischerschen Vorschrift[3]) anscheinend nur

---

[1]) 1. Mitteilung S. 522 und 534.

[2]) Dargestellt nach der Vorschrift von Zelinsky und Stadnikoff, Ber. 39, 1726 (1906), aus Aceton, Cyankalium und Chlorammonium usw.

[3]) E. Fischer, Ber. 32, 2454 (1899).

schlecht (16 % der theoretischen Ausbeute). Wesentlich bessere Ausbeuten erzielt man, wenn man sehr langsam arbeitet, und wenn man statt Natrium- das leichter lösliche Kaliumbicarbonat anwendet.

10,30 g = 100 M-M.[1]) α-Aminoisobuttersäure wurde in einem weithalsigen, mit Rührwerk versehenen Rundkolben in 100 ccm Wasser gelöst. Zu der klaren farblosen Lösung wurden 80,12 g (800 M-M.) fein gepulvertes Kaliumbicarbonat gegeben. Nachdem das Rührwerk etwa 3 Minuten lang im Gange war, war der größte Teil gelöst. Innerhalb 24 Stunden wurde nun tropfenweise 42,13 g Benzoylchlorid (300 M-M.) unter fortwährendem, schnellem Umrühren in Portionen von etwa je 10 Tropfen zugegeben, jedoch immer in der Weise, daß Benzoylchlorid erst dann zugegeben wurde, wenn die Lösung nicht mehr darnach roch. In der Lösung lag zum Schluß ein weißer, klumpiger Niederschlag am Boden, bestehend aus Kaliumcarbonat oder -bicarbonat und Benzoylchlorid oder Benzoesäureanhydrid. Dieser Niederschlag wurde abfiltriert und mit wenig Wasser gewaschen. Das klare und farblose Filtrat wurde unter Kühlung mit Salzsäure vorsichtig angesäuert und 2—3 Stunden lang sich selbst überlassen.

Der ausgefällte, weiße Brei von Benzoësäure und Benzoyl-α-aminoisobuttersäure wurde abgesaugt, ausgewaschen, getrocknet und mit siedendem Ligroïn gründlich extrahiert (je einmal mit 460, 300 und 200 ccm Ligroïn).[2]) Der weiße Rückstand (die rohe Benzoyl-α-aminoisobuttersäure) wurde im Vakuumexsikkator über Paraffinspänen getrocknet. Die Ausbeute an roher Benzoyl-α-aminoisobuttersäure betrug 77 bis 97 % der theoretischen. Zur Analyse wurde das Rohprodukt aus siedendem Wasser umkristallisiert.

0,2426 g Substanz gaben 0,5677 g CO_2 und 0,1393 g H_2O.

0,1552 g Substanz gaben 9,40 ccm N bei 20° und 754,4 mm.

0,4033 g Substanz neutralisierten 19,29 ccm 0,1-fach normale Natronlauge.

0,3523 g Substanz neutralisierten 16,85 ccm 0,1-fach normale Natronlauge.

Indikator: Phenolphtaleïn. Die Säure löste sich in überschüssiger

---

[1]) M.M. Abkürzung für Milligramm-Molekulargewicht oder Millimol.

[2]) 1 g Benzoësäure löst sich in etwa 7,8 ccm siedendem Ligroïn.

0,1-fach normaler Natronlauge beim Umschütteln in gelinder Wärme ziemlich schnell auf.

	Berechnet für $C_{11}H_{13}O_3N$:	Gefunden:
C	63,73	63,82 %
H	6,32	6,42 „
N	6,78	6,84 „
Mol.-Gew.:	207,1	209,1; 209,1.

1 g Benzoyl-α-aminoisobuttersäure löst sich in der Siedehitze in 28 ccm Wasser vollständig klar auf. Beim Erkalten scheidet sich etwa 0,75 g wieder aus und zwar in Form schneeweißer, dünner, länglicher, anscheinend rechteckiger, parallel zur kürzeren Kante auffallend stark gestreifter Blättchen; außerdem sind kleine derbe, farblose Prismen oder derbe Tafeln deutlich erkennbar. Durch Eindampfen im Vakuum konnte aus der Mutterlauge noch eine nicht unbeträchtliche Menge sehr reiner Benzoyl-α-aminoisobuttersäure gewonnen werden. Die reine Säure wird bei 195° weich und schmilzt bei 198° zu einer wasserklaren Flüssigkeit ohne Gasentwicklung und ohne Zersetzung. Zwischen 220°—230° beginnt langsame Gasentwicklung, die bei 240° lebhafter wird. Benzoyl-α-aminisobuttersäure löst sich bei Zimmertemperatur leicht und glatt auf in kalter verdünnter Natronlauge, in Ammoniak und in Sodalösung, in letzterer unter deutlich erkennbarer Kohlensäureentwicklung. Beim Ansäuern der alkalischen Lösung mit verdünnter Salzsäure (ca. 2,0 n) kristallisiert die freie Säure in Form eines glitzernden Kristallmehles wieder aus und zwar aus verdünnteren Lösungen in Form rosettenartig zusammengewachsener, kleiner derber Tafeln und Prismen, aus etwas konzentrierteren Lösungen überwiegend in Form sehr dünner, stark gestreifter Blättchen.

Benzoyl-α-aminoisobuttersaures Kupfer,

$(C_6H_5.CO.NH.C(CH_3)_2.CO_2)_2Cu$; $C_{22}H_{24}O_6N_2Cu = 475{,}9$.

Man gießt eine wäßrige Lösung von 10 M-M. Benzoyl-α-aminoisobuttersäure (2,07 g) in eine aus je 8 M-M. Kupfersulfat (2,0 g) und Baryumhydroxyd (2,52 g) bereitete wäßrige Suspension von Kupferhydroxyd und Baryumsulfat. Die Lösung färbt sich nur schwach blau und reagiert sauer. Man erwärmt unter Umrühren 2—3 Stunden lang auf dem Dampfbad, erhitzt zum gelinden Sieden, filtriert heiß und extrahiert

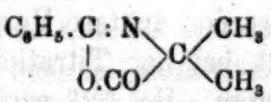
den Baryumsulfat-Kupferoxyd-Niederschlag nochmals mit siedendem Wasser. Da die vereinigten Filtrate beim Erkalten nichts abscheiden, werden sie auf dem Wasserbade so weit eingedampft, bis sich aus der sehr schwach himmelblau gefärbten Lösung derbe Tafeln von intensiv kupferspangrüner Farbe abscheiden. Der Rest des Kupfersalzes wird gewonnen, indem die Lösung weiter eingedampft wird, zum Schluß fast bis zur Trockene. Der Unterschied in der Intensität der Färbung der tiefgrünen Tafeln und der zart himmelblauen Lösung ist höchst überraschend.

Zur Analyse wurde das Kupfersalz im Vakuumexsikkator über Kali zur Gewichtskonstanz gebracht. Das Gewicht veränderte sich innerhalb vier Tagen nicht; das Kupfersalz enthält also kein Kristallwasser.

0,1410 g Substanz gaben 7,70 ccm N bei 21,0° und 745,0 mm.
0,4338 g Substanz gaben 0,0727 g CuO.

	Berechnet für $C_{22}H_{24}O_6N_2Cu$:	Gefunden:
N	5,91	6,06 %
Cu	13,37	13,39 „.

Lacton der Benzoyl-α-aminoisobuttersäure,



; $C_{11}H_{11}O_2N = 189{,}1$.

44,4 M.-M. fein gepulverte Benzoyl-α-aminoisobuttersäure (9,2 g) wird in einem zweihalsigen Destillierkolben mit 55 M.-M. frisch destilliertem Essigsäureanhydrid (5,6 g) versetzt. Die Hauptmenge der Säure geht schon bei Zimmertemperatur in Lösung. Bei $1^1/_2$-stündigem Erwärmen im Wasserbad auf 90°—92° (Rückflußkühler; Umschütteln) entsteht vollkommen klare, farblose Lösung. Dann wird im Wasserbade im Vakuum von 9 mm Eisessig und der Überschuß von Essigsäureanhydrid abdestilliert (Badtemperatur anfangs 50°; zum Schluß ca. 1 Stunde lang 100°). Nach Auswechselung der Vorlage wird im Luftbad weiter destilliert. Hierbei geht ein ganz konstant siedendes, wasserhelles, dickflüssiges Öl über, welches in der Kristallisierschale schnell zu sehr schön ausgebildeten, wasserhellen, rhombenförmigen derben Tafeln erstarrt. Die Ausbeute ist vorzüglich (96—98 % der theoretischen). Im

Destillierkolben hinterbleibt eine äußerst geringe Menge eines hellgrauen Rückstandes.

0,2481 g Substanz gaben 0,6355 g CO_2 und 0,1320 g H_2O.

0,1776 g Substanz gaben 11,80 ccm N bei 22° und 759,8 mm.

0,4007 g Substanz verbrauchten 21,14 ccm 0,1-fach normale Natronlauge.

0,3518 g Substanz verbrauchten 18,41 ccm 0,1-fach normale Natronlauge.

Indikator: Phenolphtaleïn. Das geschmolzene Lacton löst sich in der schwach angewärmten, überschüssigen 0,1-fach normalen Natronlauge beim Umschütteln im Laufe von 5—10 Minuten auf. Die Lösung zeigt nicht die geringste Fluorescenz, nicht einmal vorübergehend.[1])

	Berechnet für $C_{11}H_{11}O_2N$:	Gefunden:
C	69,80	69,86 %
H	5,86	5,95 „
N	7,42	7,48 „
Mol.-Gew.:	189,1	189,6; 191,1.

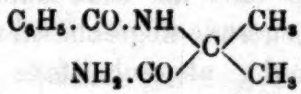
Das Lacton hat einen stechenden Geruch, den man bei Zimmertemperatur nur bei tiefem Einatmen bemerkt; bei 50° bis 100° ist der Geruch unerträglich und reizt Augen- und Nasenschleimhaut äußerst heftig. Er erinnert an den des Essigsäureanhydrids. Ob dieser Geruch von anhaftenden Essigsäureanhydridspuren herrührt, werden spätere Versuche zeigen. 1 % Essigsäureanhydrid drückt bei der Titration das Molekulargewicht um etwa 5 Einheiten. Bei 32° wird das Lacton weich und schmilzt bei 34° zu einer farblosen, wasserklaren Flüssigkeit ohne Gasentwicklung. Siedepunkt bei 0,5—1,0 mm (Quecksilberluftpumpe) 58°; bei 8,5 mm 123°; bei 13 mm 131°. Beim Schütteln mit überschüssiger 0,1-fach normaler Natronlauge bleibt das Lacton bei Zimmertemperatur hart und kristallinisch, es knirscht unter dem Glasstabe, wird aber nicht salbenförmig oder teigig. Beim Kochen mit der Natronlauge schmilzt das Lacton sofort zu einem farblosen Öle, welches sich erst im Verlaufe von etwa zwei Minuten langsam auflöst. Solange noch Öl vorhanden ist, riecht die heiße alkalische Lösung furchtbar stechend (Geruch des Lactons). Verwendet man statt 0,1-fach normaler Natronlauge reines Wasser, so

[1]) Vergl. das Verhalten des Lactons des Benzoylalanins (demnächst zu veröffentlichende Mitteilung).

sind die Erscheinungen genau dieselben, nur erfolgt die Auflösung wesentlich langsamer.

Die Prüfung des Lactons auf basische Eigenschaften bleibt späteren Versuchen vorbehalten.

Amid der Benzoyl-α-aminoisobuttersäure,



; $C_{11}H_{14}O_2N_2 = 206{,}2$.

10 M-M. fein gepulvertes Benzoyl-α-aminoisobuttersäurelacton (1,89 g) werden mit 30 ccm kalt gesättigtem, absolut alkoholischem Ammoniak versetzt. Die Masse erstarrt sofort zu einem weißen, dicken Brei äußerst dünner, langer, seideglänzender Nadeln. Man erwärmt noch etwa 20 Minuten lang auf dem Wasserdampfbad (Steigrohr) und zerdrückt mit dem Glasstabe einige ungelöst gebliebene Klümpchen. Die warme, vollständig klare, farblose Lösung erstarrt beim Erkalten in der Kristallisierschale sofort zu einem Brei von feinen, dünnen, glänzenden Nadeln. Alkohol und Ammoniak werden im Exsikkator über Schwefelsäure entfernt. Die Ausbeute beträgt 98—99 % der theoretischen. Zur Analyse wurde das Amid aus absolutem Alkohol umkristallisiert.

0,2302 g Substanz gaben 0,5411 g CO_2 und 0,1436 g H_2O.
0,1400 g Substanz gaben 16,70 ccm N bei 18,5° und 763,5 mm.

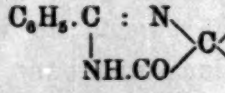
	Berechnet für $C_{11}H_{14}O_2N_2$:	Gefunden:
C	64,02	64,10 %
H	6,84	6,97 „
N	13,62	13,73 „.

Das zweckmäßig aus wenig Wasser oder Alkohol umkristallisierte Amid beginnt bei 195° weich zu werden und schmilzt bei 201° ohne Gasentwicklung und ohne erkennbare Zersetzungserscheinungen zu einer farblosen, klaren Flüssigkeit. Beim weiteren Erhitzen entwickelt sich zwischen 215°—238° Gas. Bei 242° tritt schwache Gelbfärbung ein.

In kaltem Wasser ist die Substanz merklich löslich, 1 g in etwa 200 ccm Wasser. In kaltem absolutem Alkohol ist sie anscheinend noch etwas leichter löslich. Aus der heißgesättigten wäßrigen Lösung kristallisieren beim Erkalten lange, schmale, dünne, farblose Blättchen, deutlich längs gestreift und meist rechtwinklig abgeschnitten. 1 g rohes Amid

löst sich in etwa 8,7 ccm siedendem, absolutem Alkohol; beim Erkalten kristallisiert 0,80 g in Form eines dicken, weißen Breies äußerst dünner, schneeweißer, verfilzter Nadeln aus, der so dicht ist, daß man das Gefäß umkehren kann, ohne daß etwas abtropft. Die dünnen, seideglänzenden Nadeln erscheinen unter dem Mikroskop teils als sehr dünne Nadeln teils als sehr lange, sehr dünne, gerade abgeschnittene Prismen oder lange, schmale, rechtwinklig abgeschnittene Blättchen. Das Amid ist in siedendem Äther schwer löslich. Beim Erkalten der heiß gesättigten Lösung kristallisieren dünne weiße Nädelchen in geringer Menge aus. Auch in siedendem Benzol ist das Amid recht schwer löslich. Beim Erkalten der heiß gesättigten Lösung kristallisiert zunächst eine voluminöse, gelatinöse Masse aus, welche sich schon nach einigen Minuten in ein Gewirr langer, äußerst dünner, seideglänzender Nadeln zu verwandeln beginnt. Manchmal scheidet sich die Substanz nicht erst gelatinös, sondern direkt in Nadeln ab. Das Amid ist scheinbar ganz unlöslich in siedendem Ligroin, siedendem Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff. In siedendem Chloroform ist die Substanz etwas löslich, aber lange nicht so reichlich, wie in siedendem Alkohol. Beim Erkalten der heiß gesättigten Chloroformlösung kristallisieren Nadeln oder rechtwinklige, lange, schmale, dünne Blättchen, teils büschelig zusammengewachsen, teils vereinzelt als feiner weißer Niederschlag wieder aus.

Cyklisches Imid der Benzoyl-α-aminoisobuttersäure,



$C_{11}H_{13}ON_2 = 188{,}2.$

19,4 M-M nicht umkristallisiertes Amid der Benzoyl-α-aminoisobuttersäure (4,0 g) wurden mit 60 ccm normaler Natronlauge 2—3 Minuten lang erwärmt. Hierbei entstand eine vollständig klare, farblose Lösung. Mit Lackmuspapier konnte nur eine schwache Ammoniakentwicklung festgestellt werden, mit dem Geruch jedoch kaum oder gar nicht. Beim Abkühlen der nur etwa 3 Minuten lang gekochten Lösung auf 0° schied sich nichts ab, die Lösung blieb klar. Beim Ansäuern mit Eisessig (Kühlung mit Eis) entstand zunächst eine milchige

Trübung, die sich schnell in einen dicken, weißen Brei schneeweißer Nadeln verwandelte. Dieser wurde abgesaugt und im Vakuumexsikkator über Kali getrocknet. Ausbeute 91—98% der theoretischen. Das Rohprodukt schmilzt bei 194°—196° zu einer nicht völlig klaren, fast farblosen Flüssigkeit ohne Gasentwicklung, ist also schon ziemlich rein. Zur Analyse wurde das Imid aus Wasser umkristallisiert.

0,2705 g Substanz gaben 0,6942 g CO_2 und 0,1567 g H_2O.
0,1636 g Substanz gaben 22,0 ccm N bei 22° und 750,0 mm.

	Berechnet für $C_{11}H_{12}ON_2$:	Gefunden:
C	70,15	69,99 %
H	6,43	6,48 „
N	14,92	14,95 „.

1 g des Imids der Benzoyl-α-aminoisobuttersäure löst sich in 37,5 ccm siedendem Wasser. Beim Erkalten kristallisiert etwa 0,83 g wieder aus in Form schneeweißer, glänzender Täfelchen, oder langer, schmaler Blättchen, die ähnlich glänzen wie Thiocarbanilid; sie sind anscheinend rechteckig, häufig rosettenartig zusammengewachsen; teils äußerst dünn, teils ziemlich derb. Manche zeigen nahezu quadratischen Umriß, andere rechteckigen, wieder andere sind lang und schmal. Das Imid beginnt bei 195° weich zu werden; bei 202° schmilzt es zu einer farblosen Flüssigkeit ohne Gasentwicklung. Selbst bei 280° ist die Schmelze noch vollkommen farblos, Gasentwicklung war nicht zu bemerken. Beim Erkalten der auf 280° erhitzten Schmelze erstarrt sie zu weißen, farblosen Nadeln.

Der Schmelzpunkt des Imids (202°) liegt dem des Amids der Benzoyl-α-aminoisobuttersäure (201°) sehr nahe. Ein wesentlicher Unterschied liegt darin, daß das geschmolzene Amid bei etwa 215° Gas zu entwickeln beginnt, während das Imid selbst bei wesentlich höherer Temperatur noch kein Gas entwickelt. Ein innig verriebenes Gemisch von Amid und Imid schmolz zum größten Teil schon bei 165° zu einer nicht ganz klaren Flüssigkeit, die zwischen 170° und 180° vollkommen durchsichtig und klar wurde.

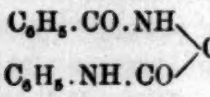
Das Imid der Benzoyl-α-aminoisobuttersäure ist eine schwache Säure; es löst sich in etwa der berechneten Menge sehr verdünnter (etwa 0,2-fach normaler) Alkalilauge bei

Zimmertemperatur sofort auf und wird aus dieser alkalischen Lösung durch Essigsäure oder Kohlensäure wieder ausgefällt (weiße, glänzende Blättchen). In wäßrigem Ammoniak löst sich das Imid bei Zimmertemperatur auf; doch scheint zur klaren Lösung viel mehr als ein Molekül Ammoniak für ein Molekül Imid notwendig zu sein. Auch in überschüssiger Sodalösung löst sich das Imid, aber ohne die geringste Kohlensäureentwicklung, also offenbar unter Bicarbonatbildung, wie das bei schwachen Säuren oft der Fall ist. Das Imid löst sich sogar in überschüssiger Natriumbicarbonatlösung auf, die ja auch immer schwach alkalisch reagiert.

Siedende Natronlauge verseift das Imid langsam. Kocht man etwa 0,05 g Imid mit 10 ccm etwa 2,8-fach normaler Natronlauge, so kann man am oberen Kühlerende Ammoniak mit Lackmuspapier etwa sieben Minuten nach Versuchsbeginn nachweisen; 8 Minuten später ist die Bläuung sehr intensiv. Die alkalische Lösung bleibt während des Kochens klar.

Die Prüfung des Imids auf basische Eigenschaften bleibt späteren Versuchen vorbehalten.

Anilid der Benzoyl-α-aminoisobuttersäure,



; $C_{17}H_{18}O_2N_2 = 282{,}2$.

10 M-M. Benzoyl-α-aminoisobuttersäurelacton (1,89 g) werden mit 10 M-M. frisch destilliertem Anilin (0,93 g) versetzt. Schon bei Zimmertemperatur löst sich das Lacton vollständig auf. Nach etwa 1 Minute erstarrt die Flüssigkeit zu einem dicken Brei feiner, weißer Nadeln. Man erwärmt die Reaktionsmasse im Wasserbade noch 5 Minuten lang auf 50° bis 60° (Steigrohr). Nach dem Erkalten wird die Masse im Vakuumexsikkator über Kali getrocknet. Ausbeute nahezu quantitativ. Das anscheinend schon sehr reine Rohprodukt wird bei 215° weich und schmilzt bei 221° zu einer schwach gelb gefärbten Flüssigkeit ohne Gasentwicklung. Zur Analyse wurde die Substanz aus absolutem Alkohol umkristallisiert.

0,2475 g Substanz gaben 0,6562 g CO_2 und 0,1423 g H_2O.
0,1406 g Substanz gaben 12,70 ccm N bei 22° und 746,7 mm.

	Berechnet für $C_{17}H_{16}O_2N_2$:	Gefunden:
C	72,28	72,31 %
H	6,43	6,43 „
N	9,95	9,99 „.

Das umkristallisierte Anilid schmilzt bei 228°—229° zu einer klaren, farblosen Flüssigkeit ohne Gasentwicklung; bei 270° ist die Schmelze noch vollkommen farblos.

Die Löslichkeit des Anilids in siedendem Wasser ist nur sehr gering; beim Erkalten der heiß gesättigten Lösung scheidet sich nur ein sehr geringer, weißer, flockiger Niederschlag (dünne Nadeln) ab. 1 g Anilid löst sich in etwa 52 ccm siedendem, absolutem Alkohol; beim Erkalten kristallisiert 0,92 g wieder aus (lange, dünne, schneeweiße, seideglänzende Nadeln). In siedendem Benzol ist das Anilid etwas schwerer löslich, als in siedendem Alkohol (schneeweiße, seideglänzende Nadeln); noch geringer ist die Löslichkeit in siedendem Ligroin und Äther.

Es ist anscheinend unmöglich, aus dem Anilid mittels Essigsäureanhydrid bei 100° ein Molekül Wasser abzuspalten. 1,5 g umkristallisiertes Anilid (5,3 M-M.) wurde mit 20 ccm frisch destilliertem Essigsäureanhydrid (etwa 200 M-M.) 45 Minuten lang im Wasserbad unter Umschütteln bis auf fast 100° erwärmt. Hierbei entstand eine fast gesättigte, klare Lösung. Nach dem Erkalten wurde der Kolbeninhalt (Brei schneeweißer, feiner Nadeln) mit kaltem Wasser geschüttelt, bis der Geruch nach Essigsäureanhydrid vollkommen verschwunden war (45 Minuten). Der trockene Niederschlag wog 1,4 g, schmolz bei 229°—230° und hatte nach dem Umkristallisieren aus natriumtrockenem Benzol die Zusammensetzung des Anilids.

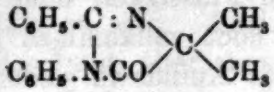
0,2608 g Substanz gaben 0,6927 g CO_2 und 0,1501 g H_2O.
0,1822 g Substanz gaben 16,05 ccm N bei 20,0° und 748,9 mm.

	Berechnet für $C_{17}H_{16}O_2N_2$:	Gefunden:
C	72,28	72,44 %
H	6,43	6,44 „
N	9,95	9,87 „.

Die Formel $C_{17}H_{16}O_2N_2 - H_2O = C_{17}H_{16}ON_2$ fordert 77,22 % C, 6,10 % H und 10,63 % N.

Die aus Benzol umkristallisierte und analysierte Substanz schmilzt bei 229°, ebenso ihr Gemisch mit reinem Anilid (bereitet aus Lacton und Anilin). Auch im Verhalten gegen die verschiedenen

Lösungsmittel (Alkohol, Benzol, Wasser, Ligroin und Äther) stimmt das mit Essigsäureanhydrid behandelte Produkt vollkommen mit dem Ausgangsmaterial (Anilid) überein. Das Anilid wird also unter den angegebenen Bedingungen durch Essigsäureanhydrid bei 100° nicht in ein Imidazolon:



verwandelt.

Chlorid der Benzoyl-α-aminoisobuttersäure,

; $C_{11}H_{12}O_2NCl = 225{,}6$.

Darstellung aus dem Lacton der Benzoyl-α-aminoisobuttersäure und trockenem Chlorwasserstoff.

Über 10 M-M. fein gepulvertes Lacton (1,89 g) wird während zwei Stunden trockener Chlorwasserstoff unter häufigem Umschütteln geleitet. Schmelzung oder Erweichen ist nicht zu bemerken. Das Lacton verwandelt sich in ein schneeweißes, hartes, körniges Pulver, welches oberflächlich mit sehr dünnen, weißen, glitzernden Blättchen bedeckt ist. Hierauf wird das Kölbchen unter weiterem Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff während zwei Stunden in ein Wasserbad von 80° gestellt. Schmelzung oder irgend eine andere Veränderung ist auch jetzt nicht zu bemerken. Die Gewichtszunahme beträgt 0,32 g, die Theorie erfordert 0,36 g. Das Chlorid wird im Vakuumexsikkator über Kali aufbewahrt. Es beginnt zwischen 140°—145° weich zu werden und schmilzt unter sofortiger, heftiger Gasentwicklung bei 148°—150° zu einer nur sehr schwach gelblich gefärbten, klaren Flüssigkeit, die bei 125°—150° im Verlauf von etwa 5 Minuten schwach braun wird.

Mit Rücksicht auf die Empfindlichkeit des Chlorids gegen Luftfeuchtigkeit waren bei den Analysen Vorsichtsmaßregeln geboten. Zur Stickstoff- und Chlorbestimmung wurden die Substanzmengen innerhalb 30 Minuten unmittelbar hintereinander abgewogen. Die zur Chlorbestimmung abgewogene Menge der Substanz wurde in nicht zu wenig warmem Wasser gelöst, mit überschüssiger Silbernitratlösung versetzt und mit

reiner Salpetersäure schwach angesäuert und einige Zeit lang nahezu zum Sieden erwärmt. Chlorsilber fiel sofort in reichlicher Menge aus. Beim Erkalten schieden sich 2—3 dünne, schneeweiße Blättchen (anscheinend Benzoyl-α-aminoisobuttersäure) ab. Nach dem Abfiltrieren und sehr sorgfältigem Auswaschen mit Wasser wurde mit 5-prozent. Natriumcarbonatlösung dreimal nachgewaschen und hierauf wieder mit Wasser, bis die Natriumcarbonatlösung entfernt war. Weitere Behandlung des Chlorsilbers wie gewöhnlich.

0,1448 g Substanz gaben 8,4 ccm N bei 23,5° und 747,0 mm.
0,4288 g Substanz gaben 0,2705 g AgCl.

	Berechnet für $C_{11}H_{12}O_3NCl$:	Gefunden:
N	6,22	6,38 %
Cl	15,72	15,60 „ .

Das im Präparatenglas aufbewahrte Chlorid färbt den Korkstopfen langsam braun. Es ist ebenso wie das Chlorid der Hippursäure gegen Feuchtigkeit sehr empfindlich. In der trockenen Atmosphäre des Exsikkators entwickelt es keine Salzsäure; hat man jedoch den Exsikkator schnell hintereinander mehrere Male geöffnet, so füllt er sich bald mit dichtem Salzsäurenebel. Auch wenn man über das Chlorid haucht, entwickelt sich Salzsäure. Bei 18-stündigem Stehen an der Zimmerluft hatte eine Probe des Chlorids fast die Gesamtmenge des Chlors verloren und sich völlig in Benzoyl-α-aminoisobuttersäure verwandelt (Schmelzp. 198° — 200°, sofort löslich in kaltem Ammoniak, in kalter Sodalösung unter deutlicher Kohlensäureentwicklung). Beim Eintragen in siedendes Wasser schmilzt das Chlorid nicht, sondern geht langsam in Lösung; dickere Klumpen erfordern Zerdrücken mit dem Glasstabe und längeres Kochen. Die Wasserdämpfe zeigen hierbei nicht den stechenden Lactongeruch. Diese Erscheinungen sprechen nicht zu gunsten der Auffassung, daß das „Chlorid" das salzsaure Salz des Lactons ist.

Das Chlorid löst sich beim Schütteln mit überschüssiger 1,0- oder 0,1-fach normaler Natronlauge bei Zimmertemperatur nur langsam. Beim Kochen mit überschüssiger 0,1-fach normaler Natronlauge geht das Chlorid langsam in Lösung, ohne vorher zu einem Öle zu schmelzen, was doch wohl eintreten müßte, wenn das „Chlorid" das Chlorhydrat des Lactons wäre.

Verreibt man das Chlorid mit frisch destilliertem Anilin, so erwärmt sich die Masse stark; man erwärmt noch einige Minuten lang im Wasserbad auf 50°—60° und verreibt die erkaltete Masse mit verdünnter Salzsäure. Ausbeute fast quantitativ. Das rohe Anilid schmilzt bei 221° zu einer schwach gelb gefärbter Flüssigkeit. Zur Analyse wurde es aus absolutem Alkohol umkristallisiert.

0,1514 g Substanz gaben 13,60 ccm N bei 23,0° und 751,2 mm.

	Berechnet für $C_{17}H_{18}O_2N_2$:	Gefunden:
N	9,95	9,95 %.

Das umkristallisierte Anilid schmilzt bei 228°—229° zu einer farblosen Flüssigkeit.

Darstellung des Chlorids aus Benzoyl-α-aminoisobuttersäure und Thionylchlorid.

10 M-M. fein gepulverte Benzoyl α-aminoisobuttersäure (2,07 g) wird mit 40 M-M. Thionylchlorid (4,75 g) versetzt. Unter heftiger Gasentwicklung löst sich die Säure schon bei Zimmertemperatur mit schwach gelber Farbe. Man erwärmt noch 25 Minuten lang im Wasserbade auf 40°. Eine weitere Veränderung ist nicht zu bemerken. Hierauf wird im Vakuum im Wasserbade Schwefeldioxyd, Salzsäure und der Überschuß von Thionylchlorid abdestilliert (Badtemperatur 15°—40°). Der weiße Rückstand, ein prächtig glitzernder Kristallkuchen, raucht an der Luft. Das rohe Chlorid wird bei 140° feucht und schmilzt bei 150°. Hierbei wird es, noch bevor eine völlig klare Schmelze entstanden ist, unter heftiger Gasentwicklung emporgetrieben. Der kleine Rest, welcher unten im Röhrchen bleibt, wird einige Sekunden später völlig klar. Die Schmelze ist schwach gelblich gefärbt; einige Minuten später wird sie braun.

Die zur Stickstoff- und Chlorbestimmung bestimmten Substanzmengen wurden unmittelbar hintereinander und sofort nach der Darstellung des Chlorids abgewogen. Ausführung der Chlorbestimmung siehe S. 66. Beim Öffnen der Wägegläschen entwickelten sich Salzsäuredämpfe.

0,2450 g Substanz gaben 13,4 ccm N bei 22,0° und 752,8 mm.
0,4841 g Substanz gaben 0,3056 g AgCl.

	Berechnet für $C_{11}H_{12}O_2NCl$:	Gefunden:
N	6,22	6,11 %
Cl	15,72	15,61 „ .

Gegen verdünnte Alkalilauge verhält sich das mittels Thionylchlorid gewonnene Chlorid etwas anders, als das aus dem Lacton mit Chlorwasserstoff bereitete. Der Grund dieses Unterschiedes ist noch nicht gefunden.

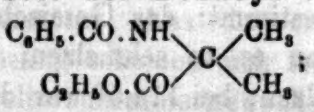
Verrührt man etwas Chlorid mit dem Glasstab in überschüssiger 0,1-fach normaler Natronlauge von 20°—25°, so wird das anfangs feste, weiße Pulver schnell teigig und ballt sich zu einem plastischen Klumpen zusammen. Erwärmt man auf etwa 60°, so wird der Klumpen schnell hart; nach einigen Minuten ist er natürlich gelöst. Mit 1,0-fach normaler Natronlauge verläuft der Prozeß ähnlich; nur kann das Erhärten des plastischen Klumpens nicht beobachtet werden, weil er sich zu schnell auflöst. Die Annahme der teigigen Beschaffenheit scheint nicht eine Folge der Bildung von Benzoyl-α-aminoisobuttersäurelacton zu sein, denn das Lacton wird unter diesen Umständen nicht teigig. Wäre das „Chlorid" salzsaures Lacton, so müßte der plastische Klumpen beim Erwärmen auf 60° schmelzen, aber nicht erhärten.

Das mittels Thionylchlorid bereitete Benzoyl-α-aminoisobuttersäurechlorid diente zur Darstellung des Anilids, des Methyl- und des Äthylesters. Zur Darstellung des Anilids wurde das Chlorid mit einer trockenen, ätherischen Anilinlösung 20 Minuten lang auf 55° erwärmt. Nachdem der Äther im Vakuum abdestilliert war, wurde der Rückstand mit verdünnter Salzsäure geschüttelt, auf der Nutsche gesammelt, ausgewaschen, getrocknet und aus absolutem Alkohol umkristallisiert; schneeweiße Nadeln vom Schmelzp. 229°.

0,1502 g Substanz gaben 13,60 ccm N bei 23,0° und 752,5 mm.

	Berechnet für $C_{17}H_{18}O_2N_2$:	Gefunden:
N	9,95	10,05 %.

Äthylester der Benzoyl-α-aminoisobuttersäure,



; $C_{13}H_{17}O_3N = 235,2$.

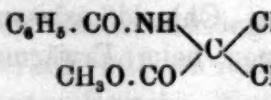
Benzoyl-α-aminoisobuttersäurechlorid (bereitet aus der Säure mittels Thionylchlorid) wird mit überschüssigem, abso-

lutem Äthylalkohol versetzt; schon bei Zimmertemperatur entsteht klare Lösung. Man erwärmt im Wasserbad 15 Minuten lang am Rückflußkühler auf 75°—80°. Nach dem Abdestillieren des Äthylalkohols bei gewöhnlichem Druck erstarrt der Rückstand zu einem dichten Gewirr weißer Nadeln. Der rohe Ester wird bei 108° feucht und schmilzt bei 117°—118° zu einer klaren, farblosen Flüssigkeit ohne Gasentwicklung. Zur Analyse wurde er aus Wasser umkristallisiert. 1,0 g Äthylester gebraucht 65 ccm siedendes Wasser zur klaren Lösung. Ausbeute 0,70 g (schneeweiße, feine, lange Nadeln). Der reine Äthylester wird bei 117° weich und schmilzt ohne Gasentwicklung zu einer farblosen, klaren Flüssigkeit bei 123°.

0,1348 g Substanz gaben 7,20 ccm N bei 21,0° und 753,5 mm.

	Berechnet für $C_{13}H_{17}O_3N$:	Gefunden:
N	5,97	6,00 %.

Methylester der Benzoyl-α-aminoisobuttersäure,



; $C_{12}H_{15}O_3N = 221{,}2$.

Darstellung genau wie beim Äthylester. Der rohe Ester schmilzt bei 124°—125° anscheinend unzersetzt. Zur Analyse wurde er aus siedendem Wasser umkristallisiert (65 ccm für 1 g Ester); dichtes Gewirr schneeweißer, feiner Nadeln. Ausbeute an umkristallisiertem Ester: 86 % der theoretischen, berechnet auf Chlorid.

0,1436 g Substanz gaben 8,40 ccm N bei 24,0° und 748,4 mm.

	Berechnet für $C_{12}H_{15}O_3N$:	Gefunden:
N	6,35	6,42 %.

Der reine Ester schmilzt bei 124° zu einer klaren, farblosen Flüssigkeit ohne Gasentwicklung. Da die Schmelzpunkte des Methylesters (124°) und des Äthylesters (123°) so nahe bei einander liegen, wurde auch noch der Schmelzpunkt eines Gemisches der Ester bestimmt: das Gemisch wurde bei 107° weich; bei 113° begann es zu schmelzen; die Hauptmenge war bei 114° geschmolzen; bei 114,5° war die Schmelze vollkommen klar.

Benzoyl-α-aminoisobutyrylglycin,

$C_6H_5.CO-NH.C(CH_3)_2.CO-NH.CH_2.CO_2H$; $C_{13}H_{16}O_4N_2 = 264{,}2$.

Zur Kuppelung von Lactonen benzoylierter Aminofettsäuren mit Glycocoll usw. dienen zwei Methoden:

1. Zusammenschmelzen des Lactons mit der Aminofettsäure;
2. Kuppelung in wäßriger, schwach alkalischer Lösung.

Die zweite ist bisher mit dem Lacton der Benzoyl-α-aminoisobuttersäure noch nicht versucht worden; diese Lücke soll aber später noch ausgefüllt werden.

Beim Zusammenschmelzen von Glycocoll mit dem Lacton der Benzoyl-α-aminoisobuttersäure scheint man die besten Resultate zu erzielen, wenn man etwa in folgender Weise verfährt:

20 M-M. fein gepulvertes Lacton (3,78 g) wird in einem nicht zu kleinen Erlenmeyerkölbchen mit 60 M-M. fein gepulvertem Glycocoll (4,50 g) gut durcheinander geschüttelt. Das Gemisch wird im Wasserbade (Steigrohr) $1^1/_2$ Stunde lang auf 50°—60° erwärmt. Hierbei schmilzt das Lacton und durchtränkt das Glycocoll. Dann wird im Paraffinbad 15 Minuten lang auf 140°—170° erwärmt; zum Schluß läßt man die Temperatur für etwa 10 Minuten wieder auf 140° fallen. Hierbei bildet sich eine schwach gelblichbraune, zähe Flüssigkeit; am Boden liegt eine weiße, kristallinische Masse (zweifellos unverändertes Glycocoll). Beim Erkalten erstarrt der Kolbeninhalt zu einem sehr schwach bräunlich gefärbten, grün fluorescierenden Glase, welches von zahlreichen Sprüngen durchsetzt ist. Es wird sich empfehlen, künftighin die Schmelze zunächst mit Äther gründlich zu extrahieren, um unverändertes Lacton zu entfernen. Diese bei anderer Gelegenheit ausprobierte Versuchsausführung ist im vorliegenden Falle bisher noch nicht angewandt worden. Wir verfuhren bisher in der Weise, daß wir die Schmelze aus 55 ccm siedendem Wasser umkristallisierten. Aus der erkaltenden, schwach gelb gefärbten Lösung scheiden sich merkwürdig langsam vorwiegend weiße, kugelig zusammengewachsene, dünne Nadeln ab, außerdem aber noch kleine, durchsichtige, wetzsteinähnliche, beiderseits zugespitzte Täfelchen, teils vereinzelt, teils büschelig

zusammengewachsen, manche von derbem, fast prismatischem Habitus. Es scheint also ein Substanzgemisch vorzuliegen. Trotzdem kann man durch zweimaliges Umkristallisieren aus Wasser mit Tierkohle ein recht reines Produkt gewinnen.

0,2569 g Substanz gaben 0,5575 g CO_2 und 0,1436 g H_2O.

0,1334 g Substanz gaben 12,6 ccm N bei 22,0° und 752,5 mm.

0,2676 g Substanz neutralisierten 10,51 ccm 0,1-fach normale Natronlauge.

0,5011 g Substanz neutralisierten 19,70 ccm 0,1-fach normale Natronlauge.

Indicator: Phenolphtaleïn.

	Berechnet für $C_{18}H_{16}O_4N_2$:	Gefunden:
C	59,05	59,19 %
H	6,10	6,25 „
N	10,63	10,54 „
Mol.-Gew.:	264,2	254,6; 254,3.

Auch diese Substanz ließ unter dem Mikroskop Kristalle verschiedener Art erkennen: Büschel äußerst feiner Nadeln, glasglänzende, kurze, derbe Prismen und sehr dünne Blättchen.

Benzoyl-α-aminoisobutyrylglycin beginnt bei etwa 175° weich zu werden und schmilzt bei 191° zu einer klaren Flüssigkeit ohne Gasentwicklung. 1 g der Substanz erfordert zur klaren Lösung etwa 13,8 ccm siedendes Wasser. Beim Erkalten kristallisiert etwa 0,77 g wieder aus. Die Substanz löst sich in kalter, verdünnter Natronlauge und Ammoniak und Natriumcarbonat; in letzterem unter deutlich wahrnehmbarer Kohlensäureentwicklung. Aus diesen Lösungen kann man, sofern dieselben nicht zu verdünnt sind, das Benzoyldipeptid durch Übersättigen mit verdünnter Salzsäure oder ganz wenig konzentrierter Salzsäure wieder ausfällen. Jedoch scheidet es sich sehr träge aus, und zwar in Form mikroskopisch kleiner, dünner, schneeweißer Nadeln, die zu weißen, sehr dichten, kugeligen Büscheln zusammengewachsen sind. In siedendem Äther, Ligroin und Benzol ist das Benzoyl-α-aminoisobutyrylglycin sehr schwer löslich, in absolutem Alkohol schon bei Zimmertemperatur sehr leicht löslich.

Zum Schluß mögen einige Versuche angeführt werden, bei denen das Lacton mit Glycocoll in anderem Mengenverhältnis zusammengeschmolzen worden war.

1 Molekül Lacton mit 5 Molekülen Glycocoll: nach dem ersten Umkristallisieren aus Wasser wurde bei der Titration ein Molekulargewicht von 281,6 (berechnet 264,2) gefunden.

1 Molekül Lacton mit 1,5 Molekül Glycocoll. Analysen nach ein- bzw. zweimaligem Umkristallisieren des Rohproduktes aus Wasser mit Tierkohle.

1 a) 0,2581 g Substanz gaben 0,5600 g CO_2 und 0,1411 g H_2O.
1 b) 0,1511 g Substanz gaben 14,3 ccm N bei 20,0° und 744,0 mm.
2 a) 0,2511 g Substanz gaben 0,5440 g CO_2 und 0,1380 g H_2O.
2 b) 0,1355 g Substanz gaben 12,6 ccm N bei 18,0° und 752,0 mm.

	Berechnet für $C_{13}H_{16}O_4N_2$:	Gefunden: 1.	2.
C	59,05	59,17	59,09 %
H	6,10	6,12	6,15 „
N	10,63	10,54	10,57 „.

Bei der Titration eines anderen, ebenso bereiteten Präparates wurde ein Molekulargewicht von 248,2 gefunden (berechnet 264,2). Alle diese Produkte zeigten beim Umkristallisieren aus Wasser hinsichtlich ihrer Kristallform unter dem Mikroskop das oben beschriebene, auffallend mannigfaltige Bild.

Darstellung von Säuren und Säureamiden aus Phenylalkylketonen durch Behandlung mit gelbem Schwefelammonium;

von

C. Willgerodt und Wilhelm Hambrecht.

Bei den Vorarbeiten zu dieser Arbeit gelangten wir im großen und ganzen zu denselben Resultaten, die der eine von uns mit Merk[1]) bekannt gegeben hat. Auch bei den Tolylalkylketonen wird die beste Ausbeute an Säuren und Säureamiden bei 5—6 stündigem Erhitzen auf 200°—220° erhalten. Ist die Temperatur zu niedrig, so tritt keine oder doch nur unvollständige Umsetzung ein, ist sie zu hoch, so verharzen die Ketone. Wird zu viel Schwefel angewandt, so werden die Ketone unter Bildung von Toluylsäure gespalten. Kommt Schwefelammonium ohne Zusatz von Schwefel zur Anwendung, so erhält man in allen Fällen neben Säuren und Säureamiden Kohlenwasserstoffe, beim p-Tolylmethylketon auch Thiophene.

Versuche mit p-Tolylmethylketon.

Das p-Tolylmethylketon haben wir nach der Vorschrift von Claus und Riedel[2]) dargestellt. Im reinen Zustande ist es ein farbloses, bei 222° siedendes Öl.

a) Versuche mit gelbem Schwefelammonium. Um p-Tolylacetamid und p-Tolylessigsäure zu gewinnen, wurden je 3 g Keton mit 10 g Schwefelammonium und 1 g Schwefel 4—5 Stunden lang auf 220° erhitzt.

Nach dem Erkalten waren die Röhren mit einer hellen Kristallmasse angefüllt, die aus dem Amid bestand. Das Ammoniumsalz der Säure war in Lösung geblieben. Das

---

[1]) Dies. Journ. [2] 80, 192.

[2]) Freiburger Diss. vom Jahre 1886.

durch Abfiltrieren gewonnene Amid zeigte nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Wasser den Schmelzp. 184°.

Die reine p-Tolylessigsäure schmilzt bei 91°. Die Ausbeute an Amid betrug 45 %, an Säure 8—10 %.

Schon Wehr hatte diese Verbindung aus dem p-Tolylmethylketon mittelst der Willgerodtschen Reaktion dargestellt, wegen Anwendung zu hoher Temperatur (250°—260°) aber 10 % Amid weniger erhalten.

b) Versuche mit farblosem Schwefelammonium. Zur Darstellung von Thiophenen ließen wir auf das Keton farbloses Schwefelammonium einwirken, das sich abscheidet, wenn man in mit Eis gekühlten, absoluten Alkohol Ammoniak und Schwefelwasserstoff einleitet. Die Thiophene waren auch in diesem Falle infolge ihrer Unlöslichkeit in Wasser von der Säure und dem Säureamid leicht trennbar. Zur Entfernung des beigemengten Schwefels hat man sie längere Zeit mit mäßig konzentrierter Natronlauge auszukochen. Das hinterbleibende Produkt ist dann weiter aus Alkohol umzukristallisieren, wodurch es in zwei isomere Thiophene zerlegt wird. Da indessen der Unterschied in der Löslichkeit nur gering ist, so ist die Trennung auf diesem Wege sehr umständlich. — Die höher schmelzende Substanz kristallisiert in glänzenden, weißen Blättchen; sie ist identisch mit dem von Holleman[1]) durch Erhitzen von p-Ditoluyläthan, $C_6H_4(CH_3).CO.(CH_2.CH_2).CO.C_6H_4(CH_3)$, mit Phosphorpentasulfid dargestellten 2,5-Di-p-tolylthiophen, $C_4\overset{1}{S}H_2(C_6H_4.CH_3)_2\overset{2,5}{}$.

Holleman gibt für das Thiophen den Schmelzp. 171° an, das unsere schmolz bei 166°; es hingen demselben jedenfalls noch Spuren von dem niedriger schmelzenden Isomeren an. Mit Isatin und konzentrierter Schwefelsäure liefert die Verbindung intensive Grünfärbung, genau so, wie das Thiophen von Holleman.

	Berechnet für $C_{18}H_{16}S$:	Gefunden:
S	12,11	12,01 %.

Das bei 145° schmelzende, in Alkohol leichter lösliche 2,4-Di-p-tolylthiophen war nur in geringer Menge entstanden;

---

[1]) Ber. 20, Ref. 374.

es ist später von Willgerodt und Scholtz genauer untersucht worden.

Versuche mit Äthyl-p-tolylketon.

Das Äthyl-p-tolylketon wurde zuerst von Errera[1]) erhalten. Wir stellten es nach der Friedel-Craftsschen Reaktion dar, indem wir zu 35 g mit Schwefelkohlenstoff übergossenem Aluminiumchlorid allmählich eine Mischung von 30 g des käuflichen Propionylchlorids und 30 g Toluol hinzufügten und im übrigen dasselbe Verfahren beibehielten, wie es beim Methyl-p-tolylketon vorgeschrieben ist. Wir erhielten dabei Ausbeuten von 50 % des reinen, bei 237°—239° siedenden Ketons.

p-Tolylpropionsäureamid und die dazu gehörige Säure entstehen durch 4—5stündiges Erhitzen des Ketons mit Schwefelammonium und Schwefel bei 210°. Nach dem Erkalten war die hellfarbige Flüssigkeit im Innern der Röhre von einer Kristallmasse durchsetzt. Verharzung war nur im geringen Maße eingetreten.

p-Tolylpropionsäureamid, $C_6H_4(CH_3)(CH_2.CH_2.CO.NH_2)$. Kocht man den Röhreninhalt mit Wasser aus, so scheidet sich beim Erkalten des Filtrats der größte Teil des Amids ab. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Wasser wird es rein erhalten, es schmilzt dann bei 133°. In Alkohol und Äther ist es leicht löslich. Die Ausbeute betrug bis zu 30 % des angewandten Ketons.

	Berechnet für $C_{10}H_{13}ON$:	Gefunden:
N	8,59	8,75 %.

Die p-Tolylpropionsäure war durch Spuren von p-Toluylsäure verunreinigt und schwer rein zu erhalten. Da die Ausbeute nur 6—8 % betrug, stellten wir die reine Säure in größerem Maße aus dem Amid durch Diazotieren und Verkochen der angesäuerten Lösung dar. Kristallisiert man die beim Erkalten ausfallenden weißen Flocken aus Wasser um, so erhält man die Säure vollständig rein in Form weißer, glänzender Blättchen; ihr Schmelzpunkt liegt bei 116°. —

[1]) Ber. 24, Ref. 213.

Die p-Tolylpropionsäure ist in der Literatur schon mehrfach beschrieben.

Vongerichten[1]) erhielt aus der Chlorcymolsäure durch Behandeln mit Natriumamalgam eine Säure, die bei 103° schmolz; er spricht sie als die p-Tolylpropionsäure an. Aus der gleichen Chlorcymolsäure stellten Fileti und Crosa[2]) eine chlorfreie Säure vom Schmelzp. 117°—118° dar. Die p-Tolylpropionsäure mit dem gleichen Schmelzpunkt erhielten Claus und Kirsch[3]) aus der Dibromcuminsäure. Köber[4]) stellte durch Einwirkung von Natriumamalgam auf p-Methylzimtsäure die Hydroparamethylzimtsäure dar, für die er den Schmelzp. 120° angibt. Schließlich reduzierten W. v. Miller und Rode[5]) die p-Methylzimtsäure mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor und gelangten dadurch zu einer Säure vom Schmelzpunkt 116°. Diese Hydro-p-methylzimtsäure ist somit identisch mit der von uns dargestellten p-Tolylpropionsäure[6]), denn die Eigenschaften der auf so verschiedenen Wegen dargestellten Säuren decken sich in allen Punkten vollständig.

	Berechnet für $C_{10}H_{12}O_2$:	Gefunden:
C	73,17	73,24 %
H	7,32	7,77 „ .

Zur weiteren Charakterisierung der Säure haben wir deren Äthyläther, das Baryum- und das Silbersalz, die noch nicht bekannt waren, dargestellt und analysiert.

Der p-Tolylpropionsäureäthyläther wurde durch Sättigen der Lösung der Säure in absolutem Alkohol mit trocknem Salzsäuregas und Ausäthern der mit Wasser und Natronlauge versetzten Lösung gewonnen. Durch fraktionierte Destillation wurde der Ester gereinigt; er stellt ein farbloses, angenehm riechendes Öl vom Siedep. 263°—265° dar, das in

---

[1]) Ber. 11, 1719.

[2]) Dies. Journ. [2] 37, 26. [3]) Das. 37, 26.

[4]) Ber. 13, 1033. [5]) Ber. 23, 1898.

[6]) Die Angaben über zwei verschiedene Säuren, über die Hydro-p-methylzimtsäure von Kröber und Miller-Rode, sowie die p-Tolylpropionsäure von Claus in dem Handbuche von Beilstein, Bd. II, S. 1384, sind somit zu berichtigen.

einer Kältemischung nicht zum Erstarren gebracht werden konnte.

	Berechnet für $C_{12}H_{16}O_2$:	Gefunden:
C	75,0	74,57 %
H	8,33	8,27 „ .

Das Baryumsalz wird durch längeres Kochen der Säure mit Wasser und Baryumcarbonat erhalten. Es kristallisiert in kleinen, weißen Blättchen und enthält 1 Mol. Kristallwasser; in Wasser ist es sehr leicht löslich.

	Berechnet für $C_{20}H_{22}O_4Ba$:	Gefunden:
Ba	29,59	29,78 %.
	Berechnet für $C_{20}H_{22}O_4Ba + H_2O$:	Gefunden:
H_2O	3,74	3,51 %.

Das Silbersalz fällt aus der Lösung des Baryumsalzes als weißer, käsiger Niederschlag, der in Wasser schwer löslich ist.

	Berechnet für $C_{10}H_{11}O_2Ag$:	Gefunden:
Ag	39,85	39,52 %.

Versuche mit n-Propyl-p-tolylketon, $C_6H_4(CH_3)(CO.CH_2.CH_2.CH_3)$.

Dieses bisher noch nicht bekannte Keton wird in guter Ausbeute erhalten, wenn 100 g n-Butyrylchlorid und 125 g Toluol nach und nach zu 125 g mit Schwefelkohlenstoff überschichtetem Aluminiumchlorid gegeben werden. Um die dabei leicht auftretende Verharzung einzuschränken, ist zu kühlen, und das Reaktionsgemisch nach $1^1/_2$ Stunden in mit Soda versetztes Eiswasser zu gießen. Sollte alsdann noch saure Reaktion des Gemisches vorhanden sein, so hat man dieselbe durch weiteren Zusatz von Soda zu beseitigen. Es scheidet sich hierbei ein dunkles Öl ab, das von der wäßrigen Flüssigkeit durch einen Scheidetrichter zu trennen, in Äther zu lösen und mit Soda zu schütteln ist. Nach dem Verdampfen des Äthers wird das hinterbleibende Öl mit Chlorcalcium getrocknet und fraktioniert destilliert. Bei 111° geht das noch beigemengte Toluol über, dann aber steigt die Temperatur rasch auf 240°; die Hauptmenge des Öles siedet bei 245° bis 250°. Bei wiederholter Destillation dieser Fraktion zeigte das

reine Keton den konstanten Siedepunkt von 247°—248°. Die Ausbeute betrug 88 g. — Das n-Propyl-p-tolylketon ist ein farbloses Öl von angenehmem Geruch, das sich am Licht allmählich gelb färbt; in einer Kältemischung wird es nicht fest; in Alkohol und Äther ist es leicht löslich.

	Berechnet für $C_{11}H_{14}O$:	Gefunden:
C	81,48	81,02 %
H	8,64	8,71 „.

Das Phenylhydrazon dieses Ketons,

$$C_6H_4(CH_3).C(=N-NH.C_6H_5).CH_2.CH_2.CH_3,$$

entsteht, wenn berechnete Mengen von Keton und Phenylhydrazin vermischt und kurze Zeit auf einem Dampfbade erwärmt werden. Beim Abkühlen bildet sich alsdann eine zähe gelbliche, schmierige Masse, die nicht kristallinisch erstarrt. Aus einer alkoholischen Lösung dieses Reaktionsgemisches kristallisiert jedoch das Hydrazon in schönen Nadeln vom Schmelzp. 73°. Da es leicht zersetzlich ist, so färbt es sich binnen kurzer Zeit dunkel und geht in etwa 8 Stunden vollständig in ein braunes Öl über.

	Berechnet für $C_{17}H_{20}N_2$:	Gefunden:
N	11,1	10,34 %.

Das n-Propyl-p-tolylketon wurde der Willgerodtschen Reaktion unterworfen und dabei 5—6 Stunden lang auf 210° erhitzt. Nach dem Erkalten bestand der Röhreninhalt aus einer mit Kristallen und einem schwarzen Harze durchsetzten Flüssigkeit. Säure und Säureamid wurden in Wasser gelöst und vom Harze getrennt. Die Verarbeitung des Filtrats geschah in der gewöhnlichen, früher vorgeschriebenen Weise. — Schon bei diesem Keton vollzieht sich der beabsichtigte Umsetzungsprozeß in bedeutend geringerem Maße, als bei den beiden vorhergehenden. Ein großer Teil des Ketons verharzte und ein anderer wurde unter Bildung von p-Toluylsäure gespalten. Die Ausbeute an Amid betrug nie mehr als 18—20 %, die an Säure bis zu 5 %.

p-Tolyl-n-buttersäureamid, $C_6H_4(CH_3).CH_2.CH_2.CH_2.CO.NH_2$.

Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Wasser erhält man dieses Amid in großen, flachen, weißglänzenden Nadeln. In seinen Löslichkeitsverhältnissen, sowie in seinem ganzen Verhalten, gleicht es dem p-Tolylpropionsäureamid. Sein Schmelzpunkt liegt bei 135°. In der Literatur ist dasselbe noch nicht beschrieben.

	Berechnet für $C_{11}H_{15}ON$:	Gefunden:
N	7,92	8,23 %.

Die vom Amid getrennte p-Tolyl-n-buttersäure konnte trotz wiederholten Umkristallisierens nicht ganz rein erhalten werden; für die Analysen und die Darstellung der Salze mußte die Säure deshalb durch Verseifen des Amids gewonnen werden. In Alkohol und Äther ist sie leicht, in heißem Wasser schwer löslich. Bei längerem Stehen kristallisiert sie aus wäßriger Lösung in weißen Blättern. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 60°. Infolge des niederen Schmelzpunkts scheidet sie sich aus ihren Lösungen leicht ölig ab.

	Berechnet für $C_{11}H_{14}O_2$:	Gefunden:
C	74,16	74,46 %
H	7,87	8,24 „.

Zur weiteren Kennzeichnung wurde ihr Baryum-, sowie ihr Silbersalz dargestellt und analysiert.

Das Baryumsalz wird durch Kochen der Säure mit Wasser und Baryumcarbonat gewonnen. Mit 1 Mol. Wasser kristallisiert es aus der stark eingeengten Lösung in weißen Blättchen.

	Ber. für $C_{22}H_{26}O_4Ba + H_2O$	Gefunden:
H_2O	3,53	3,54 %.
	Berechnet für $C_{22}H_{26}O_4Ba$:	**Gefunden:**
Ba	27,9	28,05 %.

Das Silbersalz scheidet sich als unlöslicher, weißer Niederschlag aus der Lösung des Baryumsalzes aus, wenn man dieselbe mit Silbernitrat versetzt.

	Berechnet für $C_{11}H_{13}O_2Ag$:	Gefunden:
Ag	37,90	38,13 %.

Versuche mit Isopropyl-p-tolylketon, $C_6H_4(CH_3).CO.CH(CH_3)_2$.

Dieses Keton ist bereits von Claus[1]) nach der Friedel-Craftsschen Synthese dargestellt worden. Von uns wurde es auf demselben Wege in einer Ausbeute von höchstens 12 % erhalten. Sein Siedepunkt liegt, wie von Claus angegeben, bei 235°—336°.

Das Keton wurde nach Vorschrift 4—5 Stunden lang mit gelbem Schwefelammonium auf höchstens 200° erhitzt. Nach dem Erkalten bestand der Röhreninhalt aus Kristallen, einem dunklen Öl und einer wäßrigen Flüssigkeit; er wurde wie gewöhnlich auf Amid und Säure verarbeitet.

Das p-Tolylisobuttersäureamid, $C_6H_4(CH_3).CH_2.CH(CH_3.CO.NH_2)$, durch öfteres Umkristallisieren aus Wasser von den letzten Spuren des noch anhaftenden Schwefels befreit, kristallisiert in weißen Nadeln und schmilzt bei 130°.

	Berechnet für $C_{11}H_{15}ON$:	Gefunden:
N	7,91	8,03 %.

p-Tolylisobuttersäure wurde nur in sehr geringer Menge, stark durch p-Toluylsäure verunreinigt, aus dem Reaktionsgemisch erhalten. Wir stellten sie deshalb aus dem reinen Amid durch Diazotieren dar. Sie kristallisiert aus Wasser in weißen Blättern und schmilzt bei 85°. — Von den zwei isomeren p-Tolylisobuttersäuren wurde die Dimethyl-p-tolylessigsäure, $C_6H_4(CH_3).C(CH_3)_2.CO_2H$, von Wallach[2]) aus der α-Bromisobuttersäure mit Toluol und Aluminiumchlorid erhalten. Sie hat einen Schmelzpunkt von 72°, und ihr Amid schmilzt bei 123°—124°. Die Eigenschaften dieser Säure sprechen dafür, daß sie mit der unseren nicht identisch ist. Bei der Bearbeitung des Isopropyl-p-tolylketons mit gelbem Schwefelammonium ist also eine Umlagerung der Kohlenstoffatome im Molekül nicht eingetreten. Eine Dicarbonsäure der Formel $C_6H_4(CH_3).CH_2.CH(CO_2H)_2$ vermochten wir im Reaktionsgemisch nicht aufzufinden. Die Umsetzung des in Rede stehenden Ketons liefert somit einen

[1]) Dies. Journ. [2] 46, 480.
[2]) Centr. 1899, II, 1048.

weiteren Beweis dafür, daß die oxydierende Wirkung des Schwefels zu schwach ist, um Alkyle zu oxydieren.

	Berechnet für $C_{11}H_{14}O_2$:	Gefunden:
C	74,16	73,97 %
H	7,87	8,13 „ .

Das Baryumsalz der p-Tolylisobuttersäure wurde auf übliche Weise dargestellt. Es gleicht in seinen Eigenschaften dem der normalen Säure.

	Berechnet für $C_{22}H_{26}O_4Ba$:	Gefunden:
Ba	27,9	27,65 %.

Das Silbersalz wird aus der Lösung des Baryumsalzes durch Silbernitrat als schwerer weißer Niederschlag gefällt.

	Berechnet für $C_{11}H_{13}O_2Ag$:	Gefunden:
Ag	37,9	38,02 %.

Versuche mit Isobutyl-p-tolylketon, $C_6H_4(CH_3).CO.CH_2.CH(CH_3)_2$.

Man erhält dieses Keton in guter Ausbeute, wenn man die berechneten Mengen Toluol und Isovalerylchlorid unter Beobachtung der für die schon beschriebenen Ketone angegebenen Vorschriften der Friedel-Craftsschen Reaktion unterwirft. Das durch fraktionierte Destillation gereinigte Keton hat den Siedep. 254°—255°. Es stellt ein farbloses, angenehm riechendes Öl dar, das bei −15° noch nicht erstarrt.

	Berechnet für $C_{12}H_{16}O$:	Gefunden:
C	81,82	81,47 %
H	9,09	9,42 „ .

Zur Darstellung der p-Tolylisovaleriansäure und ihres Amids aus dem Keton mit Schwefelammonium und Schwefel ist die Temperatur von 200° schon zu hoch. Die beste Ausbeute wird bei 5stündigem Erhitzen auf höchstens 190° erhalten. Aber auch schon bei dieser Temperatur verharzt der größte Teil des Ketons und ein anderer Teil wird unter Bildung von p-Toluylsäure gespalten. Aus dem Reaktionsgemisch wurden Säure und Säureamid nach gegebener Vorschrift gereinigt und von einander getrennt. Die Ausbeute an Amid betrug höchstens 3—4%; von der Säure konnten nur geringe Mengen erhalten werden.

Das p-Tolylisovaleriansäureamid, $C_6H_4.(CH_3).CH_2.CH_2.CH(CH_3.CONH_2)$, kristallisiert aus Wasser in weißen Nadeln und schmilzt bei 150°.

	Berechnet für $C_{12}H_{17}ON$:	Gefunden:
N	7,33	7,43 %.

Die p-Tolylisovaleriansäure wurde durch Diazotieren einer heißen, wäßrigen Lösung des Amids dargestellt. Sie kristallisiert aus Wasser in weißen Blättern; ihr Schmelzpunkt liegt bei 128°.

	Berechnet für $C_{12}H_{16}O_2$:	Gefunden:
C	75,0	74,66 %
H	8,33	8,57 „.

Das Baryumsalz kristallisiert aus stark eingeengter wäßriger Lösung in weißen Blättchen; bei 120° getrocknet, wurde es analysiert.

	Berechnet für $C_{24}H_{30}O_4Ba$:	Gefunden:
Ba	26,4	26,13 %.

Das Oxim des Isobutyl-p-tolylketons, $C_6H_4.CH_3(C:NOH).CH_2.CH(CH_3)_2$, wurde erhalten durch 3stündiges Erhitzen alkoholisch-wäßriger Lösungen von je 2 g Keton, 1,5 g salzsaurem Hydroxylamin und 4 g festem Kali. Nach dem Verdampfen des Alkohols wird es der alkalisch reagierenden Flüssigkeit mit Äther entzogen. Wird dann der Äther verdampft, so hinterbleibt ein gelbliches Öl, das in einer Kältemischung zu einer weißen, kristallinischen Masse erstarrt, die abzupressen und aus Alkohol umzukristallisieren ist. Zuerst scheidet sich das Oxim zum Teil ölig ab, in dem Öle entstehen aber später derbe Kristalle; sein Schmelzpunkt liegt bei 65°.

	Berechnet für $C_{12}H_{17}ON$:	Gefunden:
N	7,33	7,48 %.

Versuche mit n-Butyl-p-tolylketon, $C_6H_4(CH_3).CO.CH_2.CH_2.CH_2.CH_3$.

Um zu diesem Ketone zu gelangen, stellten wir uns zunächst aus der n-Valeriansäure durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid das schon bekannte n-Valerylchlorid[1]) dar. Dieses bei 128° siedende Säurechlorid läßt sich durch frak-

[1]) Bull. de la soc. chim. (3) XI, 312.

tionierte Destillation mit Hilfe eines sehr großen Linnemannschen Aufsatzes von dem Phosphoroxylchlorid trennen. Nach der Destillation wurde es sofort zur Ketonsynthese verwendet. — Zu 50 g mit Schwefelkohlenstoff übergossenem Aluminiumchlorid wurde im Laufe einer Stunde eine Mischung von 40 g n-Valerylchlorid und 40 g Toluol gegeben. Anfangs ist die Reaktion durch schwaches Erwärmen einzuleiten. Später muß jedoch gekühlt werden. Am Schlusse ist das Reaktionsprodukt in Eiswasser zu gießen und mit Soda bis fast zum Verschwinden der sauren Reaktion zu versetzen. Das ausgeschiedene, grünschwarze Öl wird mit Äther aufgenommen. Nach dem Schütteln der ätherischen Lösung mit Soda wird der Äther verdampft und das hinterbleibende Öl mit Chlorcalcium getrocknet. Bei wiederholter fraktionierter Destillation ging das farblose Keton bei 261° über. In einer Kältemischung erstarrte es zu einer weißen Kristallmasse, die bei 17° schmilzt. Nach mehrtägigem Stehen des Ketons bei 12°—15° bildete sich ein prismatischer Kristall von 4,5 cm Länge, 1,5 cm Breite und 0,6 cm Dicke. — Die Ausbeute an Keton betrug 46%.

	Berechnet für $C_{12}H_{16}O$:	Gefunden:
C	81,82	81,85 %
H	9,09	9,37 „

Darstellung des p-Tolyl-n-valeramids, $C_6H_4(CH_3).CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CO.NH_2$.

Behandelt man das Keton mit den vorgeschriebenen Reagentien, dann werden die besten Ausbeuten an Amid (2%) erhalten, wenn man 5 Stunden lang auf 180° erhitzt. Bei 200° tritt vollständige Verharzung ein und bei 170° bleibt das Keton unverändert. Das Säureamid wird aus dem Reaktionsgemisch wie üblich ausgezogen und durch Umkristallisieren aus Wasser gereinigt. Es kristallisiert in kleinen, weißen Nadeln; sein Schmelzpunkt liegt bei 113°.

	Berechnet für $C_{12}H_{17}ON$:	Gefunden:
N	7,33	7,44 %.

Da wir nur sehr wenig von dem Amid erhielten, konnten wir es nicht auf die Säure verarbeiten. Auch aus dem Reaktionsgemisch wurde nur eine so geringe Menge Säure erhalten, daß wir von einer Untersuchung derselben absehen mußten.

Aus den in der vorstehenden Abhandlung beschriebenen Versuchen, ausgeführt mit sechs fettaromatischen Ketonen, geht wiederum mit Deutlichkeit hervor, daß die Ausbeuten an Amid und Säure um so geringer werden, je größer die Zahl der Kohlenstoffatome in den Alkylen wird, so daß die Darstellung fettaromatischer Säuren mit Hilfe der Willgerodtschen Reaktion ihre Grenze zwischen den Valeryl- und Heptylketonen findet.

Freiburg, den 5. April 1909.

Über die Kondensation der para-Oxybenzoesäure mit Formaldehyd;

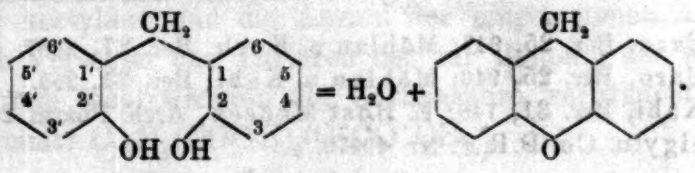
von

Felix Epstein.

(Aus dem Laboratorium für chemische Technologie organischer Stoffe an der k. k. Technischen Hochschule in Wien.)

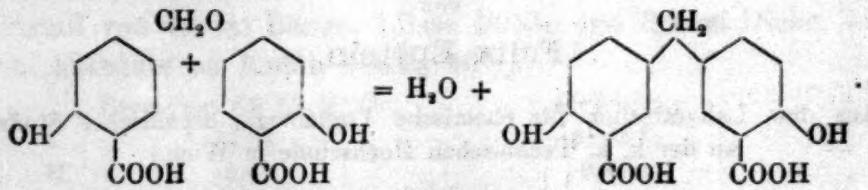
Kondensationen von substituierten Benzoesäuren mit Formaldehyd, die zu Diphenylmethanderivaten führen, sind seit langem bekannt. Von besonderem Interesse sind jene Produkte, welche symmetrisch je eine Orthostellung zur Methylengruppe in den beiden Kernen mit Hydroxylgruppen besetzt haben. Bei einer derartigen Konstellation tritt leicht eine Anhydrisierung ein, die zur Bildung eines Pyronringschlusses führen muß. Die entstehenden Körper sind dann Xanthenderivate.

Diese Neigung zur Pyronringbildung geht so weit, daß das 2,2′-Dioxydiphenylmethan nicht beständig ist, so daß man bei Reaktionen, bei denen dieser Körper sich bilden sollte, stets das Xanthen erhält:

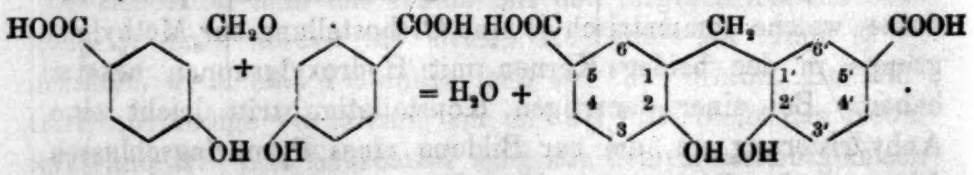


Anders liegen die Verhältnisse bei mehrfach substituierten Diphenylmethanderivaten. Hier ist auch der 2,2'-Dioxykörper beständig; er geht aber verhältnismäßig leicht durch wasserentziehende Mittel in das Xanthenderivat über. Solche schon hergestellte Verbindungen sind das Methylendiresorcin[1]) und die Methylendigallussäuren.[2]) Oxycarbonsäuren des Diphenylmethans, welche die Hydroxylgruppe in ortho-Stellung zur Kondensationsstelle haben, sind noch nicht hergestellt worden; das Studium einer solchen, sowie des aus derselben entstehenden Xanthenkörpers bilden den Gegenstand vorliegender Arbeit.

Von den drei Oxybenzoesäuren ist bisher nur eine, die Salicylsäure, mit Formaldehyd kondensiert worden.[3]) Da nach den bekannten Orientierungsregeln die Hydroxylgruppe bei Gegenwart der Carboxylgruppe die Stellung des neu eintretenden Substituenten im Kern beeinflußt, so ist anzunehmen, daß der Eintritt der Methylengruppe in para-Stellung zu derselben stattfindet:



Nach denselben Gesetzmäßigkeiten muß, wenn die para-Stellung besetzt ist und eine Reaktion überhaupt noch stattfindet, in der ortho-Stellung die Kondensation eintreten:



Es wurde deshalb für nachstehende Versuche die p-Oxybenzoesäure gewählt, und das Arbeiten mit dieser führte auch zu dem erwarteten Resultate.

Die Kondensation von para-Oxybenzoesäure mit Formaldehyd nach der obigen Gleichung geht bei Anwendung von verdünnter Salzsäure oder konzentrierter Schwefelsäure als

[1]) Caro, Ber. 25, 947; Möhlau u. Koch, Ber. 27, 2887.
[2]) Caro, Ber. 25, 946; Möhlau u. Kahl, Ber. 31, 259.
[3]) Kahl, Ber. 31, 148; E. Höst Madsen, Arch. Pharm. 245, 42; J. R. Geigy u. Co. D.R.P. Nr. 49970.

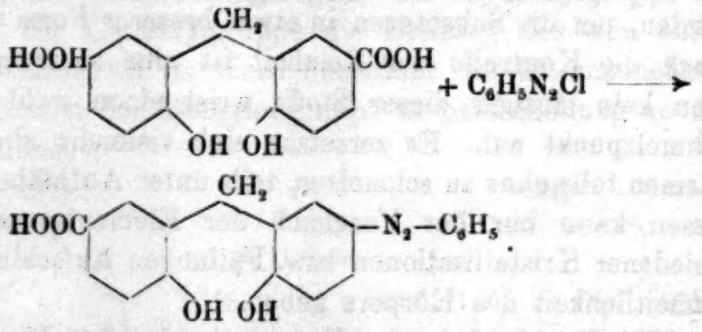
Kondensationsmittel glatt vor sich. Die Produkte lassen in beiden Fällen an Reinheit sehr zu wünschen übrig, doch ist das mit Salzsäure erhaltene Produkt vorzuziehen, da die Kondensation mit konzentrierter Schwefelsäure stets ein grün gefärbtes Präparat ergibt, welches offenbar durch das trotz der Kühlung in geringer Menge gebildete Xanthenderivat verunreinigt ist. Die entstandene 2,2′-Dioxydiphenylmethan-5,5′-dicarbonsäure ließ sich in kristallisiertem Zustande nicht erhalten; ebenso war ein Kristallisieren ihrer Derivate, Ester, Acetylprodukt, Salze, nicht zu erreichen, weshalb ihre Reindarstellung Schwierigkeiten machte. Die Niederschläge sind oft so fein, daß die Filtration außerordentlich erschwert ist, und es müssen die Versuchsbedingungen genau eingehalten werden, um die Substanzen in etwas besserer Form zu erhalten Auch die Kontrolle der Reinheit ist eine sehr umständliche, denn kein einziger dieser Stoffe weist einen wohl definierten Schmelzpunkt auf. Es zersetzen sich vielmehr alle beim Erwärmen teils ohne zu schmelzen, teils unter Aufblähen. Infolgedessen kann nur der Vergleich der Elementaranalysen verschiedener Kristallisationen bzw. Fällungen Aufschluß über die Einheitlichkeit des Körpers geben.

Um die Annahme der Entstehung der 2,2′-Dioxydiphenylmethan-5,5′-dicarbonsäure zu rechtfertigen, war es notwendig, außer der Formel $C_{15}H_{12}O_6$, welche durch die Elementaranalyse bestätigt wurde, das Vorhandensein von zwei Carboxylgruppen und zwei Hydroxylgruppen nachzuweisen. Daß überhaupt diese Gruppen vorhanden sind, zeigt die Bildung von verschiedenen Estern, ferner die Entstehung eines Acetyl- und Benzoylproduktes an, die alle leicht auf den üblichen Wegen erhalten werden. Der quantitative Nachweis der Carboxylgruppen geschah durch Herstellung des Kupfersalzes, in dem, wie dies bei Oxysäuren die Regel ist, der Wasserstoff der Carboxylgruppen durch das Metall ersetzt ist, während die Hydroxylgruppen kein Kupfer binden: $C_{13}H_8(OH)_2(COO)_2Cu$.

Zur Bestimmung der Hydroxylgruppen wurde die Verbindung acetyliert und die Anzahl der eingetretenen Acetylreste durch Verseifen und Titrieren der zur Bindung der Essigsäure und zum Neutralisieren der Carbonsäure verbrauchten Lauge bestimmt: $C_{13}H_8(COOH)_2(O.CO.CH_3)_2$.

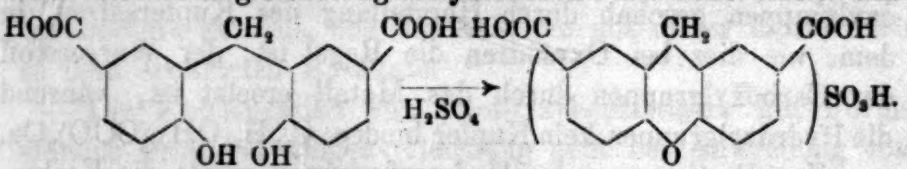
Beide Analysen bestätigten die Richtigkeit der angenommenen Konstitution. Ein weiterer Beweis, nicht nur für das Vorhandensein, sondern auch für die Stellung der beiden Hydroxylgruppen ist die Bildung des Pyronringes durch Wasserentziehung.

Wird die 2,2′-Dioxydiphenylmethan-5,5′-dicarbonsäure in alkalischer Lösung mit Diazoverbindungen zusammengebracht, so tritt unter Rotfärbung Kuppelung ein. Beim Ansäuern entweicht Kohlensäure und es fällt ein roter Körper aus. Die Analyse, sowie die erwähnte Kohlensäureentwicklung machen es wahrscheinlich, daß, analog dem Kuppelungsvorgange bei der para-Oxybenzoesäure[1]), eine Carboxylgruppe ausgetreten und an dieselbe Stelle die Azogruppe eingetreten ist:



Die auf diese Weise entstandenen Azokörper ziehen auf Wolle mit gelbbrauner Farbe auf.

Behandelt man die 2,2′-Dioxydiphenylmethan-5,5′-dicarbonsäure mit konzentrierter Schwefelsäure auf dem Wasserbade, so löst sie sich in derselben mit roter Farbe auf, nach längerem Erwärmen wird die Lösung dunkelrotbraun, und beim Eingießen in viel kaltes Wasser scheidet sich ein grüner Körper aus. Es ist dies die Xanthendicarbonsulfonsäure; die Schwefelsäure wirkt hier gleichzeitig anhydrisierend und sulfonierend ein.



Die Analyse bestätigt die für diese Substanz aufgestellte empirische Formel; auf die Bildung des Pyronringes weist

[1]) Limprecht, Ann. Chem. 263, 236; v. Kostanecki u. Zibell, Ber. 24, 1695.

auch die auffallende Farbenänderung bei der Bildung aus dem ungefärbten Diphenylmethanderivat hin. Die Carboxylgruppen lassen sich in diesem Xanthenderivat leicht mit Alkohol und Chlorwasserstoff verestern. Die Analyse des Kupfersalzes ergibt drei durch Kupfer ersetzte Wasserstoffatome, entsprechend den zwei Carboxyl- und einer Sulfoxylgruppe.

Mit Diazoverbindungen kuppelt dieser Körper genau so, wie die 2,2′-Dioxydiphenylmethan-5,5′-dicarbonsäure, d.h. unter Kohlensäureabspaltung. Die entstehenden farbstoffartigen Körper ziehen ähnlich wie die oben erwähnten auf Wolle auf.

2,2′-Dioxydiphenylmethan-5,5′-dicarbonsäure.

100 g para-Oxybenzoesäure werden mit 500 g verdünnter Salzsäure und 75 g 40-prozent. Formaldehyd 8—10 Stunden lang auf dem Wasserbade digeriert. Die para-Oxybenzoesäure geht in Lösung, und das Kondensationsprodukt scheidet sich in Form eines Klumpens ab, der zunächst eine ziemlich zähe, klebrige Masse darstellt, nach dem Erkalten aber fest und hart wird und sich zerreiben läßt. Zur Entfernung etwa noch vorhandener para-Oxybenzoesäure wird das Produkt mit heißem Wasser ausgewaschen und dann auf einem Tonteller getrocknet. Die Ausbeute beträgt 115 g.

Wenn man anstatt der Salzsäure als Kondensationsmittel konzentrierte Schwefelsäure anwendet, ist das erhaltene Produkt immer, auch wenn man sorgfältig kühlt, grün gefärbt und läßt sich noch schwerer reinigen, als der mit Salzsäure erhaltene Körper.

Um aus dem Rohprodukte den Stoff rein darzustellen, mußte, trotzdem er sich in verschiedenen Lösungsmitteln ziemlich gut löst, die geringe Löslichkeit in Wasser benützt werden. Wenn man das Kondensationsprodukt, auch wenn es fein gepulvert ist, mit Wasser kocht, so nimmt dieses so wenig Substanz auf, daß an ein Umkristallisieren auf diesem Wege nicht zu denken ist. Wenn man es aber in Natronlauge löst, wobei ein Überschuß von Alkali zu vermeiden ist, dann die Lösung stark verdünnt, erhitzt und in der siedend heißen Lösung mit Salzsäure fällt, so geht ein Teil des auf diese Weise äußerst fein verteilten Körpers in Lösung, der Rest bildet bei weiterem Erhitzen zusammengesinterte gelbe bis rotbraune Massen, die

auf der Flüssigkeit schwimmen. Nach dem Abfiltrieren und Erkalten fällt die in kaltem Wasser so gut wie unlösliche 2,2′-Dioxydiphenylmethan-5,5′-dicarbonsäure in Form von weißen Flocken aus. Die so aus großen Mengen Wasser umkristallisierte Verbindung wird noch einmal, nachdem man dekantiert hat, in weniger Wasser gelöst, worauf im Filtrat nach dem Erkalten ein analysenreines Material ausfällt.

Die 2,2′-Dioxydiphenylmethan-5,5′-dicarbonsäure ist ein weißes Pulver, löslich in Alkalien und Alkalicarbonaten, in Alkohol, Eisessig, Aceton, Pyridin; in heißem Wasser ist sie schwer löslich, in kaltem Wasser, Benzol, Petroläther, Chloroform unlöslich. Beim Erhitzen bräunt sie sich allmählich, um schließlich unter Aufblähen zu verkohlen, wobei sich ein phenolartiger Geruch entwickelt.

0,2199 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,5036 g CO_2 und 0,0796 g H_2O.

	Berechnet für $C_{15}H_{12}O_6$:	Gefunden:
C	62,48	62,45 %
H	4,20	4,02 „ .

Wird in die Lösung des Körpers in absolutem Alkohol Chlorwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet, dann die Flüssigkeit bis zum Sieden erhitzt, so bildet sich ein Ester. Beim Eingießen in viel Wasser nach dem Erkalten scheidet sich derselbe als weißer, außerordentlich voluminöser Niederschlag aus. Er ist in warmem Alkohol gut löslich, fällt aber beim Erkalten in Form einer zähen Flüssigkeit aus, die auch nach längerem Stehen nicht fest wird. Dasselbe Resultat wurde bei Kristallisationsversuchen aus Eisessig erhalten. Nur in Berührung mit Wasser wird der Ester wieder fest. Ein Schmelzpunkt des festen Körpers konnte ohne Zersetzung nicht beobachtet werden. Es war also eine Reinigung nicht möglich und eine Analyse des Esters zwecklos.

Mit Benzoylchlorid in alkalischer Lösung erhält man ein Benzoylprodukt, dessen Kristallisation aber auch nicht gelang. — Ebenso erfolglos blieben die Versuche, durch Methylierung mit Dimethylsulfat einheitliche, wohldefinierte Körper darzustellen.

Oxydationsmittel geben dunkelgefärbte Produkte, die sich nicht reinigen lassen, ein gleiches Resultat ergab die Kalischmelze.

Kupfersalz.

Eine Lösung des Natriumsalzes, die durch Behandeln der Säure mit so viel Natronlauge hergestellt wird, daß noch ein Teil der Säure ungelöst bleibt, wird mit einem Überschuß von Kupfersulfatlösung versetzt. Es fällt ein grüner, schleimiger Niederschlag aus, der durch Dekantieren gewaschen wird, bis die überstehende Flüssigkeit mit Ammoniak keine Kupferreaktion mehr gibt. Das lufttrockene Salz stellt ein hellgrünes Pulver dar, das, bei 150° getrocknet, 3 Mol. Kristallwasser verliert und braun wird.

0,3732 g lufttrockene Substanz verloren bei 150° 0,0535 g H_2O und hinterließen nach dem Veraschen 0,0718 g CuO.

	Berechnet für $C_{15}H_{10}O_6Cu.3aq$:	Gefunden:
H_2O	13,35	14,06 %.
	Berechnet für $C_{15}H_{10}O_6Cu$:	Gefunden:
Cu	18,19	17,94 %.

Acetylderivat.

5 g 2,2′-Dioxydiphenylmethan-5,5′-dicarbonsäure werden mit 25 g Essigsäureanhydrid am Rückflußrohr ca. eine Stunde lang erhitzt. Die erkaltete Flüssigkeit wird in viel Wasser gegossen. Nach längerem Stehen scheidet sich das Acetylprodukt als ein weißer, fester Körper aus, der in Alkohol und Eisessig löslich ist, jedoch nicht kristallisiert. Beim Erhitzen zersetzt er sich allmählich unter Aufblähen. Er wird gut gewaschen und zuerst bei 100°, dann im Vakuumexsikkator über Ätzkali getrocknet.

0,2396 g Substanz gaben 0,5412 g CO_2 und 0,1008 g H_2O.

	Berechnet für $C_{19}H_{16}O_8$:	Gefunden:
C	61,27	61,58 %
H	4,33	4,67 „.

Zur Bestimmung der Anzahl der eingetretenen Acetylgruppen wurde das Acetylderivat mit titrierter Kalilösung $^1/_2$ Stunde lang gekocht und nach dem Erkalten mit Phenolphtaleïn als Indikator zurücktitriert. Unter der Voraussetzung, daß zwei Hydroxylgruppen acetyliert werden, braucht man zur Neutralisation der frei gewordenen Essigsäure, sowie der regenerierten 2,2′-Dioxydiphenylmethan-5,5′-dicarbonsäure selbst theoretisch 4 Mole KOH, das entspricht für 1 g Substanz 600 mg Kaliumhydroxyd.

Bei dem Versuch wurden für 0,2774 g des Acetylproduktes 0,16974 g KOH verbraucht, das entspricht für 1 g Substanz 612 mg KOH.

Xanthendicarbonsulfonsäure.

Die 2,2'-Dioxydiphenylmethan-5,5'-dicarbonsäure wird in viel konz. Schwefelsäure gelöst und 6—8 Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten gießt man die Reaktionsmasse, eine rotbraune, dicke Flüssigkeit, in viel kaltes Wasser, wobei ein grüner Niederschlag ausfällt, welcher dekantiert und abfiltriert wird. Im Filtrat salzt man noch das in Lösung Gebliebene mit Kochsalz aus. Das Abfiltrieren der stark schwefelsauren Lösung geschieht am besten über Asbest; die Schwefelsäure läßt sich nicht gut auswaschen, weshalb ein Trocknen dieses Niederschlages nicht möglich ist. Er wird deshalb in überschüssiger verdünnter Natronlauge gelöst und die rotbraune Flüssigkeit mit Salzsäure übersättigt, wodurch der grüne Körper wieder ausfällt. Das bei der Umsetzung gebildete Natriumsulfat und Chlornatrium macht ein Aussalzen überflüssig; das Filtrat ist gewöhnlich vollkommen farblos, während die oben erwähnte schwefelsaure Lösung lebhaft bis schmutziggrün gefärbt war. Das Waschen des Niederschlages mit reinem Wasser ist nicht tunlich, da hierbei zu viel in Lösung geht. Man wäscht mit Chlornatriumlösung und trocknet dann bei 100°. Dann wird die Masse fein pulverisiert, mit absolutem Alkohol, dem man ein Viertel seines Volumens Äther zugesetzt hat, aufgenommen, und von den anorganischen Salzen abfiltriert. Das Filtrat dampft man zur Trockne ein und behandelt den Rückstand wieder mit Alkohol-Äther-Mischung.

Die so erhaltene Xanthendicarbonsulfonsäure stellt ein grünes Pulver dar, das in Wasser, Alkohol und Eisessig löslich ist. Beim Erhitzen zersetzt sie sich, ohne zu schmelzen. Um den Schwefel nachzuweisen, wurde mit Natriummetall erhitzt, die Schmelze im Wasser gelöst und mit Nitroprussidnatrium die bekannte purpurviolette Färbung erzeugt.

0,1984 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,3758 g CO_2 und 0,0574 g H_2O.

	Berechnet für $C_{15}H_{10}O_8S$:	Gefunden:
C	51,43	51,65 %
H	2,86	3,21 „.

Wird die Verbindung in absolutem Alkohol gelöst, Chlorwasserstoffgas bis zur Sättigung eingeleitet und zum Sieden

erhitzt, so fällt nach dem Eingießen in Wasser der Ester aus, der heller grün gefärbt ist als die Säure. Da er sich nicht umkristallisieren ließ, wurde zur quantitativen Bestimmung das Kupfersalz verwendet. Dieses wurde aus dem Natriumsalze durch doppelte Umsetzung mit Kupfersulfat erhalten, wobei es als grüner, schleimiger Niederschlag ausfiel, der nach dem Waschen durch Dekantieren, Filtrieren und Trocknen bei 140° bei der Analyse folgende Resultate ergab.

0,3616 g Substanz gaben beim Veraschen 0,0998 g CuO.

	Berechnet für $(C_{15}H_7O_8S)_2Cu_3$:	Gefunden:
Cu	21,56	21,82 %.

Für die Anregung zu dieser Arbeit und die wohlwollende Förderung während derselben sage ich meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. W. Suida, auch an dieser Stelle meinen aufrichtigsten Dank.

Bericht der internationalen Atomgewichtskommission für 1909.

Seit der Erstattung unseres letzten Berichtes hat eine lebhafte Tätigkeit bezüglich der Atomgewichtsbestimmungen stattgefunden. Nachstehend findet sich eine kurze Übersicht der Ergebnisse.

Chlor. Eine neue Vergleichung zwischen Chlor und Sauerstoff ist durch Guye und Fluss[1]) ausgeführt worden. Nitrosylchlorid, NOCl, wurde zuerst gewogen, über Silber geleitet, um das Chlor aufzunehmen, sodann über erhitztes Kupfer zur Aufnahme des Sauerstoffes und zuletzt über metallisches Calcium, welches den Stickstoff zurückhielt. Auf solche Weise wurde die vollständige Analyse dieser Verbindung durchgeführt. Aus dem Verhältnis des Sauerstoffes zum Chlor folgt Cl = 35,468.

Stickstoff. In derselben Arbeit geben Guye und Fluss Zahlen, die zu N = 14,006 führen. Guye und Pintza[2]) bestimmten ferner die Dichte des Gasgemisches, das durch die Zersetzung des Ammoniaks entsteht, und maßen auch das

[1]) Journ. Chim. Phys. 6, 732. [2]) Compt. rend. 147, 925.

Volumenverhältnis. Für H = 1,0076 folgt N = 14,014. Die Autoren betrachten ihre Zahl nur als Bestätigung für den niedrigeren Wert des Atomgewichtes des Stickstoffes.

Das Verhältnis $AgCl:NH_4Cl$ gleich 100:37,3317 ist von Richards, Köthner und Tiede[1]) gemessen worden. Auf Grund von Ag = 107,881, Cl = 35,4574 und H = 1,0076 erhält man N = 14,0085. Setzt man H = 1,0078, so folgt N = 14,008. Die angenommenen Werte für Silber und Chlor beruhen auf früheren Bestimmungen von Richards und seinen Mitarbeitern im Harvardlaboratorium.

Kohlenstoff. Aus dem Verhältnis zwischen Silber und Teträthylammoniumbromid, das von Scott[2]) bestimmt worden ist, folgt C = 12,017 für Ag = 107,88. Ein einzelner Versuch mit der entsprechenden Methylverbindung ergab C = 12,019. Diese Werte weichen nach oben zu sehr von den bisherigen Bestimmungen ab, als daß sie ohne weitere Bestätigung angenommen werden könnten.

Aus der Dichte der Methans haben Baume und Perrot[3]) C = 12,004 gefunden. Aus der von Ramsay und Steele gemessenen Dichte des Toluoldampfes berechnete Leduc[4]) C = 12,003.

Jod und Silber. Baxter und Tilley[5]) haben das Verhältnis zwischen Jodpentoxyd und Silber bestimmt. Ersteres wurde mit Hydrazin reduziert, und die so erhaltene Jodwasserstoffsäure wurde, wie üblich, gegen Silber gemessen. In zwei Reihen wurde das Verhältnis $J_2O_5:2Ag$ gleich 100:64,6225 und 64,6230 gefunden. Hieraus berechnen mit dem Verhältnis J:Ag = 100:84,8843 die Verfasser, daß das Atomgewicht des Silbers zwischen 107,847 und 107,850 liegen muß. Der entsprechende Wert für Jod ist J = 126,891.

Phosphor. Aus der Dichte des Phosphorwasserstoffes, PH_3, findet Ter Gazarian[6]) den Wert P = 30,906.

Arsen. Eine Neubestimmung liegt von Baxter und Coffin[7]) vor. Es wurden die Verhältnisse $Ag_3AsO_4:3AgCl$ und $Ag_3AsO_4:3AgBr$ nach zwei Methoden bestimmt, nämlich einerseits durch Lösen und Fällen in der üblichen Weise, anderseits durch Erhitzen des Arsenats in einem Strome von Chlorwasserstoff, bzw. Bromwasserstoff. Für Ag = 107,880 beträgt das endgültige Mittel As = 74,957.

---

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. 31, 6.
[2]) Journ. Chem. Soc. 95, 1200.
[3]) Compt. rend. 148, 39. [4]) Compt. rend. 148, 832.
[5]) Journ. Amer. Chem. Soc. 31, 201.
[6]) Compt. rend. 148, 1397.
[7]) Journ. Amer. Chem. Soc. 31, 297.

Chrom. Nach zwei Methoden fanden Baxter, Müller und Hinnes[1]) durch Analyse des Silberchromats für Ag = 107,88 im Mittel Cr = 52,008. Ähnliche Analysen von Silberdichromat ergaben Baxter und Jesse Cr = 52,018. Der abgerundete Mittelwert ist Cr = 52,01.

Tellur. Lenher[2]) führte das Doppelbromid K_2TeCr_6 in Chlorkalium über, indem er es zunächst in einem Chlorstrome, sodann in Chlorwasserstoff erhitzte. Es wurden 16 sehr übereinstimmende Versuche durchgeführt, deren allgemeiner Mittelwert Te = 127,55 ist.

Quecksilber. Easlay[3]) hat Analysen des Merkurichlorids durchgeführt, wobei einerseits der Quecksilbergehalt der Verbindung, anderseits das Verhältnis $HgCl_2 : 2AgCl$ bestimmt wurde. Das erste Verfahren ergab Hg = 200,48, das zweite 200,62. Diese Werte sind überraschend hoch; da aber Easlay seine Arbeit fortsetzt, so wäre es unvorsichtig, seine Zahl anzunehmen, bevor die ganze Untersuchung vollendet ist. Es erscheint nicht ausgeschlossen, daß die Erhöhung sich als gerechtfertigt erweisen wird.

Palladium. Das Atomgewicht ist von Gutbier, Haas und Gebhardt[4]) durch die Analyse des Palladosammoniumbromids bestimmt worden. Der wahrscheinlichste Mittelwert ist, wenn $2NH_4Br = 193{,}908$ gesetzt wird, Pd = 106,689.

Krypton und Neon. Moore[5]) isolierte die beiden Gase in bedeutenden Mengen aus den Rückständen von 120 Tonnen flüssiger Luft. Aus den Dichten der beiden Gase ergibt sich Kr = 83,012 und Xe = 130,70.

Diese Aufzählung ergibt, daß in der Atomgewichtstabelle nur wenige Änderungen vonnöten sind. Für den früheren Wert von Chrom 52,1, kann man 52,0 in abgerundeter Zahl setzen, und Arsen wird gemäß den Bestimmungen von Baxter und Coffin 74,96. Auch sollten die neuen Werte für Krypton und Xenon aufgenommen werden. Quecksilber muß verschoben werden, bis Genaueres vorliegt.

---

[1]) Journ. Amer. Chem. 31, 541.
[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. 31, 20.
[3]) Private Mitteilung. Die Abhandlung wird bald veröffentlicht werden.
[4]) Dies. Journ. [2] 79, 457. Die im Bericht für 1908 erwähnte Arbeit von Haas ist hierbei berücksichtigt.
[5]) Journ. Chem. Soc. 93, 2181.

(gez.) Clarke. Ostwald. Thorpe. Urbain

Internationale Atomgewichte.

1910.

Ag	Silber	107,88	N	Stickstoff	14,01
Al	Aluminium	27,1	Na	Natrium	23,00
Ar	Argon	39,9	Nb	Niobium	93,5
As	Arsen	74,96	Nd	Neodymium	144,3
Au	Gold	197,2	Ne	Neon	20,0
B	Bor	11,0	Ni	Nickel	58,68
Ba	Baryum	137,37	O	Sauerstoff	16,00
Be	Beryllium	9,1	Os	Osmium	190,9
Bi	Wismut	208,0	P	Phosphor	31,0
Br	Brom	79,92	Pb	Blei	207,10
C	Kohlenstoff	12,00	Pd	Palladium	106,7
Ca	Calcium	40,09	Pr	Praseodymium	140,6
Cd	Cadmium	112,40	Pt	Platin	195,0
Ce	Cerium	140,25	Ra	Radium	226,4
Cl	Chlor	35,46	Rb	Rubidium	85,45
Co	Kobalt	58,97	Rh	Rhodium	102,9
Cr	Chrom	52,0	Ru	Ruthenium	101,7
Cs	Caesium	132,81	S	Schwefel	32,07
Cu	Kupfer	63,57	Sa	Samarium	150,4
Dy	Dysprosium	162,5	Sb	Antimon	120,2
Er	Erbium	167,4	Sc	Scandium	44,1
Eu	Europium	152,0	Se	Selen	79,2
F	Fluor	19,0	Si	Silicium	28,3
Fe	Eisen	55,85	Sn	Zinn	119,0
Ga	Gallium	69,9	Sr	Strontium	87,62
Gd	Gadolinium	157,3	Ta	Tantal	181,0
Ge	Germanium	72,5	Tb	Terbium	159,2
H	Wasserstoff	1,008	Te	Tellur	127,5
He	Helium	4,0	Th	Thorium	232,42
Hg	Quecksilber	200,0	Ti	Titan	48,1
In	Indium	114,8	Tl	Thallium	204,0
Ir	Iridium	193,1	Tu	Thulium	168,5
J	Jod	126,92	U	Uran	238,5
K	Kalium	39,10	V	Vanadium	51,2
Kr	Krypton	83,0	W	Wolfram	184,0
La	Lanthan	139,0	X	Xenon	130,7
Li	Lithium	7,00	Y	Yttrium	89,0
Lu	Lutetium	174,0	Yb	Ytterbium (Neoytterbium)	172,0
Mg	Magnesium	24,32	Zn	Zink	65,37
Mn	Mangan	54,93	Zr	Zirkonium	90,6
Mo	Molybdän	96,0			

Beiträge zur Kenntnis des Einflusses negativer Atome und Atomgruppen bei Derivaten des Acetonitrils und Acetamids.

VII. Mitteilung über aliphatische Nitrokörper;

von

Wilhelm Steinkopf.

(Aus dem chemischen Institut der Technischen Hochschule zu Karlsruhe.)

Eine gewaltige Menge organischer Verbindungen, von den einfachsten bis zu den kompliziertesten, sind im Laufe einer verhältnismäßig kurzen Zeit dargestellt, untersucht und beschrieben worden; immer tiefer dringt der menschliche Geist in die Geheimnisse der organischen Welt ein; längst ist es ihm gelungen, eine Reihe äußerst komplizierter tierischer und pflanzlicher Produkte nicht nur ihrer Konstitution nach zu erkennen, sondern auch auf synthetischem Wege darzustellen, und immer näher kommt er dem Ziele, auch die verwickeltsten aller organischen Gebilde, die Eiweißstoffe, zu synthetisieren.

Und bei diesem Streben nach der Erkenntnis der komplizierteren Körper bleibt naturgemäß manch einfaches Körperchen unbeachtet am Wege liegen, obgleich meiner Ansicht nach gerade die Darstellung einfacher Stoffe für die synthetisch-organische Chemie zum Aufbau höherer Verbindungen von großer Wichtigkeit ist.

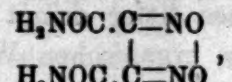
Ein solch einfacher, lange vergebens gesuchter Körper ist das Nitroacetonitril. An und für sich würde er kaum besonderes Interesse beansprucht haben, wenn nicht Kekulé[1]) ihn vor mehr als 50 Jahren für identisch mit der Knallsäure gehalten hätte, eine Meinung, die erst zu Beginn der achtziger Jahre durch die Arbeiten von Steiner[2]) und Divers[3]) und

[1]) Kekulé, Ann. Chem. 101, 206 (1857); 105, 281 (1858).
[2]) Steiner, Ber. 16, 1484, 2420 (1883).
[3]) Divers, Journ. of the Chem. Soc. 45, 15 (1884).

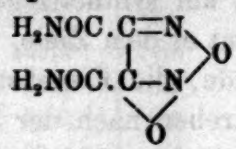
später durch die Untersuchungen von Scholl[1]), Nef[2]) und L. Wöhler[3]) widerlegt worden ist.

Obwohl so die Darstellung des Nitroacetonitrils zur Erkennung seiner Nichtidentität mit Knallsäure keine Notwendigkeit mehr war, so war das historische Interesse daran doch noch immer groß genug, um die Mühe, die zu seiner Darstellung aufgewendet wurde, zu rechtfertigen.

Übrigens sind von Steiner[4]) durch Einwirkung von englischer Schwefelsäure auf fulminursaures Ammon zwei Körper erhalten worden, ein bei 40° und ein bei 216° schmelzender, deren ersteren er als Nitroacetonitril, deren zweiten er als ein Polymeres davon bezeichnete. Daß eine bei 40° schmelzende Verbindung kaum als Nitroacetonitril aufgefaßt werden kann, geht schon aus Analogiegründen hervor; außerdem gibt der Körper keine Nitrolsäurereaktion auf primäre Nitrokörper. Der bei 216° schmelzende Körper wurde später von Ulpiani und Bernhardini[5]) als das Dinitrososuperoxyd des Succinamids,



nachgewiesen, eine Formel, die nach den Untersuchungen Wielands[6]) in die entsprechende Furoxanformel



abzuändern ist.

Die Bildung des sog. Nitroacetonitrils war eine der wesentlichsten Stützen für die von Steiner[7]) vertretene Auffassung der Fulminursäure als Cyannitroacetamid. Diese Auffassung hatte dadurch viel an Wahrscheinlichkeit gewonnen, daß Nef[8]) die Identität des Cyanisonitrosoacetamids mit der

---

[1]) Scholl, Ber. 23, 3505 (1890); 24, 573 (1891); 32, 3492 (1899); 34, 1441 (1901).

[2]) Nef, Ann. Chem. 280, 275 (1894).

[3]) L. Wöhler, Ber. 38, 1351 (1905).

[4]) Steiner, Ber. 9, 781 (1876).

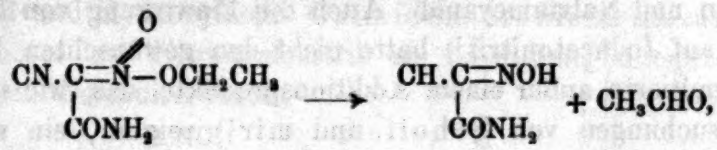
[5]) Ulpiani u. Bernhardini, Gaz. chim. ital. 35, II, 1 (1905).

[6]) Wieland, Ann. Chem. 367, 81 (1909).

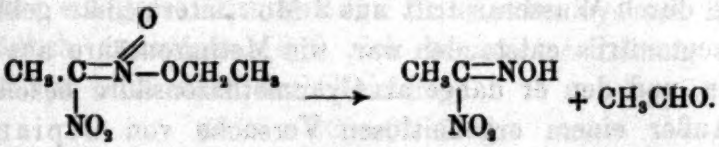
[7]) Steiner, a. a. O.

[8]) Nef, Ann. Chem. 280, 331 (1894).

Desoxyfulminursäure nachgewiesen hatte, die ihrerseits, wie Seidel[1]) beobachtete, aus Fulminursäureester beim Kochen mit Wasser neben Acetaldehyd entsteht. Nef erklärte die Bildung durch intramolekulare Oxydation:



wie er sie analog beim Dinitroäthanester[2]) hatte nachweisen können:



Da nun, wie ich fand, fulminursaures Ammonium weder mit Diazoniumsalzen, noch mit salpetriger Säure eine Reaktion auf sekundäre Nitrokörper gab, war mir damals die Steinersche Formulierung fraglich geworden, und es erschien daher in Hinblick auf die Konstitution der Fulminursäure von großer Wichtigkeit nachzuweisen, daß das wahre Nitroacetonitril tatsächlich mit dem Steinerschen, aus Fulminursäure erhaltenen, nicht identisch ist. Ich beabsichtigte damals auch, eine Synthese der Fulminursäure durchzuführen. Nach der vor kurzem erschienenen schönen Arbeit von Conrad und Schulze[3]) ist dies indes überflüssig geworden. Sie konnten aus Cyanacetamid, Natriumnitrit und Eisessig ebenso wie aus dem schon früher von Müller[4]) beschriebenen Isonitrosocyanessigester und konzentriertem Ammoniak Isonitrosocyanacetamid darstellen, das durch Oxydation ein Nitrocyanacetamid lieferte, das völlig identisch mit Fulminursäure war. Zum gleichen Ziele gelangten sie durch Oxydation des Isonitrosocyanessigesters und Behandeln des so entstehenden Nitrocyanessigesters mit Ammoniak. Die Steinersche Auffassung der Fulminursäure ist durch diese Arbeiten einwandfrei bewiesen worden.

---

[1]) Seidel, Ber. 25, 2756 (1892).
[2]) Nef, Ann. Chem. 280, 286 (1894).
[3]) Conrad u. Schulze, Ber. 42, 735 (1909).
[4]) Müller, Ann. chim. (7) 1, 504.

Die ersten Versuche, Nitroacetonitril zu synthetisieren, stammen von Scholl; sie führten aber nicht zum Ziele. Er ließ Bromcyan auf Natrium-aci-Nitromethan[1]) einwirken, erhielt jedoch statt des erwarteten Nitroacetonitrils Bromnitromethan und Natriumcyanid. Auch die Einwirkung von Silbernitrit auf Jodacetonitril[1]) hatte nicht den gewünschten Erfolg. Es resultierte außer einem Additionsprodukte, das, wie spätere Untersuchungen von Scholl und mir[2]) zeigten, ein solches von Jodacetonitril an Silbernitrat war, ein Körper der empirischen Formel $C_4H_2N_4O_3$, der nach der Meinung Scholls ebenso durch Wasseraustritt aus 2 Mol. intermediär gebildeten Nitroacetonitrils entstanden war, wie Methazonsäure aus Nitromethan, und den er daher als Cyanmethazonsäure bezeichnete.

Außer einem ergebnislosen Versuche von Ulpiani und Ferretti[3]), die, noch immer in dem Wahne, das Steinersche Nitroacetonitril sei das richtige, es, analog der Darstellung aus Fulminursäure, aus Nitromalonamid und konzentrierter Schwefelsäure gewinnen wollten, statt dessen aber zur später noch zu erwähnenden Oxaminhydroxamsäure gekommen waren, wurden die Arbeiten zur Nitroacetonitrilsynthese erst wieder von mir aufgenommen.

Die Abspaltung von Wasser aus dem von mir aus Nitroessigester und alkoholischem Ammoniak gewonnenen Nitroacetamid mit Hilfe von Phosphorpentoxyd mißlang auch bei vorsichtigstem Arbeiten.[4]) Phosphorpentachlorid ohne Verdünnungsmittel zur Anwendung zu bringen, war nicht möglich, da explosionsartige Einwirkung stattfand; mit Äther als Verdünnungsmittel trat ebenfalls nicht das gewünschte Resultat ein.[5]) Auch die Umsetzung von Bromnitromethan und Kaliumcyanid wurde ohne Resultat versucht; eine Nitrierung des Cyanessigesters, die zum Nitrocyanessigester führen sollte, der dann durch Verseifung Nitrocyanessigsäure und durch Kohlen-

---

[1]) Scholl, Ber. 29, 2415 (1896).

[2]) Scholl u. Steinkopf, Ber 39, 4393 (1906); s. a. Steinkopf, „Versuche zur Synthese des Nitroacetonitrils", Dissert., Karlsruhe 1906, S. 22.

[3]) Ulpiani u. Ferretti, Gaz. chim. ital. 32, I, 205 (1902).

[4]) Steinkopf, Dissertation, Karlsruhe 1906, S. 16.

[5]) Steinkopf u. Bohrmann, Ber. 40, 1633 (1907).

dioxydabspaltung Nitroacetonitril liefern sollte, ließ sich auf keine Weise bewerkstelligen.[1])

In Gemeinschaft mit L. Bohrmann[2]) habe ich dann den Gedanken verfolgt, aus dem noch unbekannten Cyanformaldehyd und Hydroxylamin Oximidoacetonitril darzustellen und dieses zu Nitroacetonitril zu oxydieren, entsprechend folgenden Formulierungen:

$$CN.CHO \xrightarrow{H_2NOH} CN.CH:NOH \xrightarrow{O} CN.CH_2NO_2.$$

Eine alte Angabe C. Böttingers[3]), daß wasserfreie Blausäure ein gutes Lösungsmittel für Kohlenoxyd sei, ließ es als möglich erscheinen, daß sich bei dieser Lösung Cyanformaldehyd bilde nach der Gleichung:

$$HCN + CO = CN.COH.$$

Aber obwohl die Versuche bei den verschiedensten Temperaturen durchgeführt wurden, ließ sich weder Bildung des gewünschten Aldehyds, noch überhaupt Lösung von Kohlenoxyd in Blausäure beobachten, so daß anzunehmen ist, daß entweder die Arbeiten von Böttinger unter anderen Bedingungen durchgeführt wurden, oder daß seinen Angaben fehlerhafte Beobachtungen zugrunde liegen.

Untersuchungen, die dazu dienen sollten, den Aldehyd aus Dichloracetonitril mit Hilfe von Metalloxyden, wie Bleioxyd oder Calciumoxyd, zu gewinnen, führten weder in Benzol- noch in wäßriger Lösung zum Ziele.

So ging man daran, das Oximidoacetonitril direkt aus Dichloracetonitril und Hydroxylamin darzustellen im Sinne der Gleichung:

$$CN.CHCl_2 + H_2NOH = CN.CH:NOH + 2HCl.$$

Für solche Oximbildung lagen von V. Meyer[4]) durchgeführte Analogiefälle vor; er hatte z. B. aus dem unsym-

[1]) Steinkopf, Dissertation, S. 17. — Inzwischen ist Nitrocyanessigester, wie oben erwähnt, von Conrad und Schulze durch Oxydation von Isonitrosocyanessigester gewonnen worden. Nach den später zu erwähnenden Verseifungsversuchen mit Fulminursäure ist es jedoch mehr als zweifelhaft, ob sich aus dem Ester eine Nitroacetonitrildarstellung realisieren läßt.

[2]) Steinkopf u. Bohrmann, a. a. O.

[3]) C. Böttinger, Ber. 10, 1122 (1877).

[4]) V. Meyer, Ber. 15, 1164 (1882).

metrischen Dichloraceton das entsprechende Dioxim erhalten können:

$$CH_3.CO.CHCl_2 \xrightarrow{2\,NH_2OH} CH_3.C(:NOH).CH(:NOH).$$

Zu bedenken war allerdings, daß das Hydroxylamin mit der Cyangruppe unter Bildung eines Amidoxims reagieren konnte:

$$CHCl_2.CN + H_2NOH = CHCl_2.C(NH_2)(:NOH).$$

Diese Befürchtung erwies sich als richtig. Bei der Einwirkung von wäßriger, neutraler Hydroxylaminlösung entstand beim Schütteln schon nach wenigen Minuten Dichloräthenylamidoxim; erst bei weiterer Behandlung mit überschüssigem Hydroxylamin in der Wärme reagierten auch die beiden Chloratome unter Bildung von Oximidoäthenylamidoxim:

$$CHCl_2.C(NH_2)(:NOH) + 2\,NH_2OH = CH(:NOH).C(NH_2)(:NOH) + 2\,HCl.$$

Während die Amidoxime, deren erste Vertreter von Tiemann[1]) dargestellt worden sind, im allgemeinen erst bei langdauernder Einwirkung von Hydroxylamin auf Nitrile selbst in alkoholischer Lösung entstehen (beim Methenylamidoxim muß die Lösung 48 Stunden, beim Äthenylamidoxim 60—80 Stunden lang bei 30°—40° stehen), war die ungemein plötzliche Entstehung dieses ersten am α-Kohlenstoffatom halogenierten Amidoxims auffällig. Dieser großen Bildungsgeschwindigkeit entsprach im Gegensatz zu den nicht halogenierten Amidoximen eine relativ große Beständigkeit gegen Wasser, indem selbst nach einigem Kochen damit kein Hydroxylamin abgespalten werden konnte. Erst nach einstündigem Erhitzen im Rohre auf 100° oder beim Erhitzen mit Alkalien trat Hydroxylaminabspaltung ein.

Es war wohl von vornherein anzunehmen, daß sowohl die leichte Bildung wie die Beständigkeit des Dichloräthenylamidoxims in direkter Beziehung zu der Anwesenheit der negativen Chloratome standen, und nähere Untersuchungen an anderen negativ substituierten Amidoximen haben das bestätigt. Es ist eine ganze Reihe von α-halogenierten Amidoximen dargestellt worden, und zwar außer den schon erwähnten Dichlor- das Mono- und Trichloräthenylamidoxim, Mono-, Di- und Tribrom-

[1]) Tiemann, Ber. 17, 128 (1884).

äthenylamidoxim und Jodäthenylamidoxim.[1]) Sie alle lassen sich wesentlich leichter darstellen, als die nicht halogenierten; Bildungsgeschwindigkeit und Beständigkeit sind direkt proportional der Anzahl der eingeführten Halogene, dagegen indirekt proportional deren Molekulargewicht, so daß die Jodkörper schwieriger entstehen als die Brom-, und diese wieder als die Chlorkörper.

Eine relativ leichte Darstellbarkeit zeigen übrigens auch andere negativ substituierte Amidoxime, so das β-Trichlor-α-oxypropenylamidoxim[2]), $CCl_3.CH(OH).C(NH_2)(:NOH)$, über dessen Beständigkeit gegen Wasser man keine Angaben findet, ebenso das Cyanäthenylamidoxim[3]), $CN.CH_2.C(NH_2)(:NOH)$, das sich aber beim Kochen mit Wasser, ja schon beim Stehen an feuchter Luft zersetzt, und das Oxalendiamidoxim[4]), $(HON:)(NH_2)C.C(NH_2)(:NOH)$, das man aus Wasser ohne Zersetzung umkristallisieren kann.

Sonst verhalten sich die halogenierten Amidoxime wie die übrigen. Mit Chlorwasserstoff bilden sie Hydrochloride, mit Essigsäureanhydrid in der Kälte oder beim schwachen Erwärmen Acetylverbindungen; bei längerer Behandlung in der Wärme scheinen sie zum Teil Azoxime zu bilden, zum Teil völlig unter Herausnahme des Halogens zerstört zu werden. Mit Eisenchlorid geben sie charakteristische Färbungen, mit Kupfersalzen bilden sie gefärbte Niederschläge. Mit Alkalien geben sie zum Teil grüne Färbungen, wahrscheinlich infolge Umlagerung der Isonitrosoform in die echte Nitrosoform, die aber unbeständig sind und z. B. beim Dichloräthenylamidoxim in amorphe Verbindungen übergehen, die offenbar Gemische mehrerer höher molekularer Körper sind.

Trichlor- und Dichloräthenylamidoxim reagieren in der Wärme mit einem zweiten Molekül Hydroxylamin unter Bildung von **Chloroximido-** bzw. **Oximidoäthenylamidoxim**,

$CCl(:NOH).C(NH_2)(:NOH)$ bzw. $CH(NOH)C(NH_2)(:NOH)$.

---

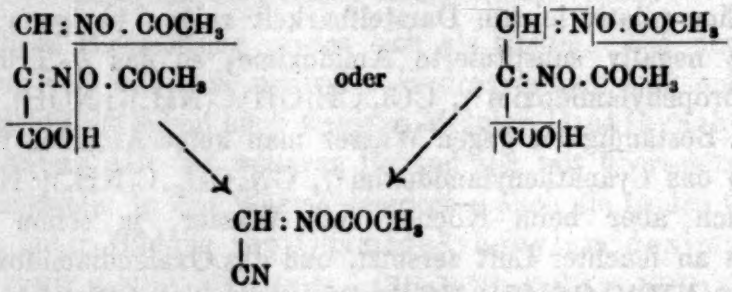
[1]) S. a. Steinkopf u. Bohrmann, Ber. 40, 1633 (1907); Steinkopf u. Grünupp, Ber. 41, 3569 (1908).

[2]) Richter, Ber. 24, 3676 (1891).

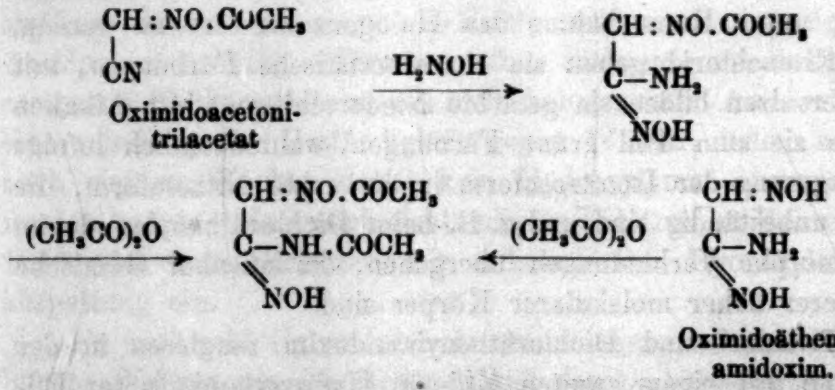
[3]) Schmidtmann, Ber. 29, 1168 (1896).

[4]) E. Fischer, Ber. 22, 1931 (1889)

Letzteres konnte in eine Diacetylverbindung übergeführt werden, die zur Konstitutionsbestimmung des von Söderbaum[1]) aus der Diacetylverbindung der Dioximidopropionsäure durch Erhitzen unter Kohlendioxyd- und Essigsäureabspaltung erhaltenen Körpers benutzt wurde. Söderbaum schrieb seiner Verbindung auf Grund der Entstehung die Formel eines Oximidoacetonitrilacetats zu:



Dies konnte durch Einwirkung von Hydroxylamin in eine Monoacetylverbindung des Oximidoäthenylamidoxims und dieses durch Essigsäureanhydrid in dieselbe Diacetylverbindung übergeführt werden, die man beim Behandeln von Oximidoäthenylamidoxim mit Essigsäureanhydrid bekommt, entsprechend folgendem Schema:



Die Richtigkeit der Söderbaumschen Auffassung war somit bewiesen; für mich war das damals von Wichtigkeit, da ich ev. dem Versuch näher treten wollte, aus Oximidoacetonitrilacetat Nitroacetonitril herzustellen.

Interessant war es, die Einwirkung von Metallsalzen auf Oximidoäthenylamidoxim zu untersuchen, das in der Mitte

---

[1]) Söderbaum, Ber. 25, 912 (1892).

zwischen einem Dioxim und einem Diamidoxim steht. 1,2-Diamine geben mit Metallen[1]), wie Ni-, Pt-, Co-Verbindungen der Form $(Ni\,3\,En)x_2$, $(Pt\,2\,En)x_2$, $(Co\,3\,En)x_3$[2]); α-Dioxime geben sog. Dioximine der Formel $Me\,(Dioxim)_2$.[3]) Oxalendiamidoxim, das zugleich Diamin und Dioxim ist, gibt, wie Tschugaeff und Surenjanz[4]) gezeigt haben, zwei Arten von Verbindungen, solche der Form $Ni(OxH)_2.2H_2O$[5]) und solche der Form $(Ni\,3\,OxH_2)Cl_2$, je nach der Einwirkung von einem Molekül Nickelsalz auf zwei oder vier Moleküle Oxalendiamidoxim. Oximidoäthenylamidoxim lieferte nur eine Verbindung der Form $Ni(OMe_2H)_2$.[6])

Auch Chloroximidoäthenylamidoxim bildet mit Nickelsalzen Verbindungen, die aber nicht näher untersucht worden sind. —

Bei der Darstellung von Mono- und Tribromäthenylamidoxim verursachte die Reinigung der Körper große Schwierigkeiten, da sie nicht zur Kristallisation gebracht werden konnten. Insbesondere entstand neben dem Tribromprodukt auch beim Arbeiten bei sehr tiefen Temperaturen stets ein äußerst hygroskopischer Körper (vielleicht Bromoximidoäthenylamidoxim), der von dem reinen Produkt nur sehr schwer getrennt werden konnte. Nach vielen vergeblichen Kristallisationsversuchen gelang eine Reinigung durch Ausfällen der Verunreinigungen mit Äther aus der konzentrierten alkoholischen Lösung; dabei fiel aber ein großer Teil der gewünschten Substanz mit aus und ging so verloren. Das Dibromäthenylamidoxim hingegen ließ sich in wohlausgebildeten Kristallen erhalten.

Das eigentümliche Verhalten aller dieser halogensubstituierten Amidoxime, die Leichtigkeit ihrer Bildung und die Schwierigkeit ihres Zerfalls, stand offenbar, wie schon gesagt, in naher Beziehung zu der Anwesenheit der Halogenatome.

---

[1]) Jörgensens, dies. Journ. [2] 39, 1; 41, 429, 440.

[2]) A. Werner, Z. f. anorg. Chem. 21, 201; N. Kurnakoff, Journ. d. russ. phys. Ges. 31, 688; A. Werners „Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie".

[3]) En = Äthylendiamin.

[4]) Tschugaeff, Z. f. anorg. Chem. 46, 144; Ber. 39, 2692 (1906).

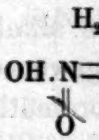
[5]) Tschugaeff u. Surenjanz, Ber. 40, 181 (1907).

[5]) OxH_2 = Oxalendiamidoxim.

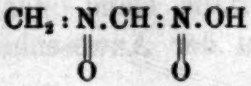
[6]) OMe_2H_2 = Oximidoäthenylamidoxim.

Ich vermutete, daß es nicht die Halogenatome als solche, sondern ihr negativer Charakter wäre, der diese Eigenschaften hervorrief, und beschloß, auch andere negativ substituierte Amidoxime darzustellen und in dieser Hinsicht zu untersuchen. Von Interesse waren da besonders nitro- und phenylsubstituierte Amidoxime. Um aber Nitroäthenylamidoxim herzustellen, bedurfte ich wiederum des Nitroacetonitrils, dessen Darstellung ich jetzt zunächst weiter ins Auge faßte.

Inzwischen war eine Arbeit von W. Meister[1]) erschienen über die Konstitution der Methazonsäure, deren Natriumsalz schon 1876 von Friese[2]) durch Einwirkung von Ätzalkalien auf Nitromethan erhalten worden war. Lecco[3]) hatte kurze Zeit darauf die freie Säure dargestellt. Die ersten, die über die Konstitution dieses Körpers eine Vermutung äußerten, waren Dunstan und Goulding[4]); sie stellten fest, daß Methazonsäure durch Hydrolyse zerfällt in CO_2, HCN, NH_2OH, HNO_3, NH_3 und HCOOH; Oxydation lieferte unter Zerfall des ganzen Moleküls CO_2, HCN und HNO_3; bei der Reduktion resultierten HCOOH, NH_3 und Harz. In Analogie der Isoxazolbildung bei der Behandlung von Nitroäthan bzw. Nitrobutan mit Alkalien stellten sie für die Methazonsäure die Formel auf:



Im Gegensatz hierzu glaubte Scholl[5]), den Zerfall der Methazonsäure in monocarbonidische Spaltstücke besser durch die Formulierung



erklären zu können.

In der erwähnten Arbeit stellte Meister diesen Formeln

---

[1]) W. Meister, „Konstitution der Methazonsäure". Dissertation, Zürich 1906, u. Ber. 40, 3435 (1907).

[2]) Friese, Ber. 9, 394 (1876).

[3]) Lecco, Ber. 9, 705 (1876).

[4]) Dunstan u. Goulding, Journ. chem. soc. Trans. 1900, S. 126.

[5]) Scholl, Ber. 34, 862 (1901).

eine neue gegenüber; er bezeichnete die Methazonsäure als β-Nitro- (bzw. Isonitro-)acetaldoxim:

$$\begin{matrix} CH:NOOH \\ | \\ CH:NOH \end{matrix} \quad \text{bzw.} \quad \begin{matrix} CH_2NO_2 \\ | \\ CH:NOH \end{matrix}.$$

Konnte er auch diese Konstitution durch eine einwandfreie Synthese nicht völlig sicherstellen, so brachte er doch dafür so schwerwiegende Beweise, daß die vorgeschlagene Formulierung zum mindesten sehr wahrscheinlich wurde.

Entsprach sie den Tatsachen, so war zu hoffen, daß man durch Wasserentziehung daraus Nitroacetonitril herstellen könne, vorausgesetzt, daß in der Methazonsäure, wie es aus Analogiegründen bei einem Methanabkömmling anzunehmen war, die Oximgruppe sich in Synstellung zum Wasserstoff befindet:

$$\begin{matrix} NO_2CH_2.C\,H \\ \| \\ N\,OH \end{matrix} = NO_2CH_2.CN + H_2O.$$

Eine solche Nitrildarstellung wäre zugleich der beste Beweis für die Meistersche Methazonsäureformel gewesen.

Von Wichtigkeit war dabei die Wahl des wasserentziehenden Mittels; da man das Nitril für sehr zersetzlich hielt, mußte, um Temperaturerhöhung und damit vorzeitige Weiterzersetzung möglichst zu vermeiden, die Wasserabspaltung bei relativ tiefer Temperatur vorgenommen werden. Da ferner nicht anzunehmen war, daß das Nitril durch Destillation sich von etwaigen Verunreinigungen trennen lassen würde, war ein solches wasserentziehendes Mittel zu wählen, das bei der Reaktion keinen Rückstand hinterließ. Diesen Anforderungen schien Thionylchlorid zu entsprechen; es reagiert meist schon bei gewöhnlicher Temperatur oder mäßigem Erwärmen und entwickelt bei der Wasserabspaltung nur gasförmige Produkte, nämlich Schwefeldioxyd und Chlorwasserstoff. Zur Darstellung von Nitrilen, allerdings nicht aus Oximen, sondern aus Amiden, war es schon von Michaelis und Siebert[1]) mit Vorteil verwendet worden.

Schwierigkeiten bereitete sodann im Anfang die Darstellung der Methazonsäure. Zwar waren die ursprünglichen

---

[1]) Michaelis u. Siebert, Ann. Chem. 274, 312 (1893).

Vorschriften durch Meister schon erheblich verbessert worden; man erhielt jedoch nach seiner Methode die Säure stets in einen roten Sirup eingebettet und das dadurch nötig gewordene Umkristallisieren aus Chloroform verursachte stets größere Verluste. Es wurde nun gefunden, daß, wenn man bei dem Neutralisieren des Natriummethazonats auch den geringsten Überschuß an Schwefelsäure vermeidet, und wenn man ferner die in Äther aufgenommene Säure in der Weise vom Äther befreit, daß man die Schale mit der ätherischen Lösung auf einem Bade von konzentrierter Schwefelsäure schwimmen läßt, mit der ein evakuierter Exsikkator über die Hälfte angefüllt ist, so daß die Verdunstung sehr schnell und unter völliger Abwesenheit von Feuchtigkeit verläuft, daß dann die Methazonsäurekristalle in fast völlig reinem Zustande ohne das rote Öl in einer Ausbeute von 90 % erhalten werden können.[1])

Allein der Umstand, daß das bei der Neutralisation mit Schwefelsäure gebildete Natriumsulfat zu seiner Lösung einer relativ großen Wassermenge bedarf, aus der dann die Säure erst durch wiederholtes Ausäthern und Verdunsten des Äthers gewonnen wurde, bedingte vor allem ziemliche Zeitverluste. Es gelang, die Methode nach Ersatz der Schwefelsäure durch konzentrierte Salzsäure so auszuarbeiten, daß die Methazonsäure beim Neutralisieren aus der dabei entstehenden gesättigten Kochsalzlösung direkt in fast reiner Form in feinen Kriställchen ausfiel, die nur durch Abpressen auf Ton von anhaftender Feuchtigkeit befreit zu werden brauchten.[2])

Läßt man Thionylchlorid auf Methazonsäure[3]) einwirken, so tritt nach anfänglicher langsamer Gasentwicklung plötzlich eine explosionsartig verlaufende Zersetzung unter Verkohlung der ganzen Masse ein. Es war daher nötig, zur Herabsetzung der Reaktionsintensität mit einem Verdünnungsmittel zu arbeiten. Wegen seines tiefen Siedepunktes und seiner Indifferenz gegen Thionylchlorid wurde hierzu Äther verwendet. In der Tat trat bei größerer ätherischer Verdünnung bei gewöhnlicher Temperatur so gut wie keine Reaktion ein; erst beim

---

[1]) Steinkopf u. Bohrmann, Ber. 41, 1047 (1908).
[2]) Steinkopf, Ber. 42, 2030 (1909).
[3]) Steinkopf u. Bohrmann, a. a. O.

Erwärmen des Äthers zum Sieden wurde eine Entwicklung von Chlorwasserstoff wahrgenommen. Nachdem zum Schluß die Badtemperatur bis auf etwa 55° erhöht war, erhielt man nach Beendigung der Chlorwasserstoffentwicklung eine braune, klare Flüssigkeit mit dunkelbraunem Bodensatz, in der das Nitroacetonitril, wenn überhaupt entstanden, gelöst sein mußte.

Da durch Verdunsten des Äthers nur dunkle Schmieren neben festen und harzartigen Substanzen erhalten werden konnten, wurde eine Reinigung des Körpers über sein Ammonsalz versucht. Um die in Äther gelöste Salzsäure und schweflige Säure nach Möglichkeit zu entfernen, wurde im Anfang die Lösung längere Zeit über Kali stehen gelassen. Später, als man die Beständigkeit des Nitroacetonitrils kennen gelernt hatte, wurde der Äther mit kaltem Wasser durchgeschüttelt. Durch Einleiten von trockenem Ammoniak erhielt man ein rotes Ammonsalz, das nach mehrfacher, umständlicher Reinigung der Analyse nach die Zusammensetzung eines Ammonium-aci-nitroacetonitrils zeigte. Durch vorsichtiges Ansäuern seiner wäßrigen Lösung, Ausäthern, Trocknen und Verdunsten des Äthers erhielt man ein eigenartig riechendes Öl von der Zusammensetzung und dem Molekulargewicht des Nitroacetonitrils.

Die Reinigung des Körpers wurde später mehrfach abgeändert. Eine Vakuumdestillation des Rohnitrils ließ sich nicht durchführen. Nur ein kleiner Teil des Öls destillierte ohne Zersetzung; die Hauptmenge zersetzte sich, offenbar durch die Häufung der Verunreinigungen, mit explosionsartiger Heftigkeit.

Dagegen gelang die Reinigung mittels der von mir beschriebenen[1]) Wasserdampfdestillation im luftverdünnten Raume.

Nach der Vakuumwasserdampfdestillation brauchte das Destillat nur mit Äther aufgenommen (Nitroacetonitril ist in Wasser ziemlich löslich), der Äther getrocknet und verdunstet zu werden. Diese Methode führte zwar schneller zum Ziele,

---

[1]) Steinkopf, Chem. Zeitg. 1908, S. 517; siehe auch Fränkel in „Hans Meyer, Synthese und Konstitutionsermittelung organischer Verbindungen, 2. Aufl., S. 71."

als die Reinigung über das Ammonsalz, war aber mit den gleichen schlechten Ausbeuten verknüpft.

Das Verfahren der Nitrildarstellung wurde später etwas modifiziert. Um eine bessere Ausbeute zu erzielen, war das Hauptaugenmerk darauf zu richten, daß das Nitril nicht längere Zeit mit dem Chlorwasserstoff in Berührung blieb, da sich sonst in ziemlicher Menge, wie später beschrieben werden wird, Hydroxamoxalsäure-imidchlorid, $(C(OH)(:NOH).CCl(:NH))$, bildete. Es wurde deshalb in möglichst konzentrierter, ätherischer Lösung gearbeitet; dadurch wurde zunächst bewirkt, daß sich überhaupt bedeutend weniger Chlorwasserstoff löste; sodann aber trat die Reaktion schon bei tieferer Temperatur ein und konnte ohne weitere Wärmezufuhr zu Ende geführt werden. Nun wurde der Äther und mit ihm der größte Teil HCl und SO_2 durch einen trockenen Luftstrom rasch abgetrieben; die letzten kleinen Mengen wurden durch Ausschütteln mit etwas Wasser entfernt. Schüttelte man, wie oben beschrieben, die ursprüngliche ätherische Lösung, die noch völlig mit HCl und SO_2 gesättigt war, mit Wasser durch, so trat stets unter Dunkelfärbung eine sehr starke Zersetzung ein; diese wurde bei der neuen Methode wesentlich verringert. Nach dem Entfärben und Trocknen erhielt man ein Nitroacetonitril, das für die meisten chemischen Umsetzungen von genügender Reinheit war.

Zum Beweise für die Konstitution des Nitroacetonitrils diente folgendes: Die Anwesenheit einer primären Nitrogruppe wurde nachgewiesen durch die Konowalowsche Reaktion, die der Körper mit Eisenchlorid in Form einer Rotfärbung zeigte, durch die Bildung eines alkalilöslichen Hydrazons mit Phenyldiazoniumsulfat und durch die rote Farbe der Alkalisalze der mit salpetriger Säure entstehenden Cyanmethylnitrolsäure, die selbst allerdings so unbeständig war, daß sie nicht zur Analyse gebracht werden konnte.

Als Beweis für die Nitrilgruppe wurde die Bildung von Nitroäthenylamidoxim angesehen.

Dem Wunsche, das Nitril durch Verseifung in das schon bekannte Nitroacetamid überzuführen und dadurch seine Konstitution ganz sicher zu stellen, entsprangen eine Reihe von Versuchen, die aber ergebnislos verliefen. Nach den Erfah-

rungen, die sowohl W. Wislicenus[1]), wie ich selbst[2]) am Phenylnitroacetonitril gemacht haben, mußte ich zu dem Schluß kommen, daß α-Nitronitrile einer direkten Verseifbarkeit nur schwer zugänglich sind, indem offenbar die Nitrogruppe einen kräftig stabilisierenden Einfluß auf die Cyangruppe ausübt.

Nun hatte ich anläßlich des Studiums der halogenierten Amidoxime Trijodäthenylamidoxim herstellen wollen, und das dazu nötige unbekannte Trijodacetonitril hatte ich durch Kochen von Trichloracetonitril und Jodkalium in methylalkoholischer Lösung gewinnen wollen. Dabei erhielt ich ein jodfreies, chlorhaltiges Produkt, das ich in gleicher Weise aus Trichloracetonitril und Methylalkohol ohne Jodkalium bekommen konnte, und das seiner Analyse und seinen Eigenschaften nach Trichloracetimidomethyläther[3]) ($CCl_3.C(:NH).OCH_3$) war. Es lag also hier der bis dahin noch nicht beobachtete Fall der Bildung eines freien Imidoäthers aus Nitril und Alkohol ohne Chlorwasserstoff vor, wohl infolge der Häufung der negativen Chloratome, während sonst die von Pinner[4]) eingehend studierten Imidoäther in der Weise dargestellt werden, daß man auf das Gemisch eines Nitrils mit etwas mehr als einem Molekül eines Alkohols ein Molekül Salzsäuregas einwirken läßt:

$$R.CN + R'.OH + HCl = R.C(=NH)(O.R').HCl.$$

Bei dieser Bildung eines freien Imidoäthers kann sich der Chlorwasserstoff auch nicht durch eine Nebenreaktion aus dem Trichloracetonitril gebildet haben, da sonst das salzsaure Salz des Äthers hätte entstehen müssen und da, wie weiter unten angegeben, der Äther durch Chlorwasserstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur sofort zersetzt wird.

Der freie Imidoäther ist ein beständiger Körper von angenehmem, etwas an Terpene erinnerndem Geruche, der unzersetzt destilliert werden kann. Mit Anilin bildet er Tri-

---

[1]) Wislicenus u. Endres, Ber. 35, 1757 (1902).
[2]) Steinkopf u. Benedek, Ber. 41, 3595 (1908).
[3]) Steinkopf, Ber. 40, 1643 (1907).
[4]) Pinner, „Die Imidoäther", Berlin 1892.

chloracet-phenylamidin, das beim Erwärmen mit verdünnten Alkalien Phenylcarbylamin entwickelt, indem wahrscheinlich zuerst neben Carbaminsäure, bzw. deren Zersetzungsprodukten Chloroform und Anilin entstehen:

$$CCl_3.C(=NH)(NHC_6H_5) + 2H_2O = O:C(NH_2)(OH) + CHCl_3 + C_6H_5NH_2,$$

die dann unter dem Einflusse des Alkalis in bekannter Weise Carbylamin bilden.

Das Chlorhydrat des Imidoäthers ist, im Gegensatz zu denen anderer Imidoäther, so zersetzlich, daß es nicht isoliert werden konnte. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die ätherische Lösung oder beim Zersetzen der alkoholischen Lösung mit einem Molekül alkoholischer Salzsäure trat momentan Bildung von Chlorammonium ein. Als ich daher das Chlorhydrat nach der Pinnerschen Methode[1]) aus Trichloracetonitril, Methylalkohol und Chlorwasserstoff herstellen wollte, erstarrte beim Arbeiten in einer Eis-Kochsalz-Kältemischung, sobald ein Molekül Chlorwasserstoff eingeleitet war, die Mischung zu weißen Kristallen, die nach Schmelzpunkt und Analyse Trichloracetamid waren (Schmelzpunkt angegeben 141°; gef. 138°—140°; ber. Cl 65,54; gef. 66,07). Es hatte sich demnach das zuerst gebildete Trichloracetimidomethyläther-chlorhydrat sofort in Chlormethyl und Trichloracetamid gespalten, eine Reaktion, die bei den Chlorhydraten anderer Imidoäther erst bei höherer Temperatur eintritt:

$$CCl_3.C(=NH_2Cl)(OCH_3) = CCl_3.C(=O).NH_2 + CH_3Cl.$$

Einen weiteren Fall der direkten Bildung freier Imidoäther aus Nitril und Alkohol habe ich nicht beobachten können. Weder Dichloracetonitril, noch Chloralcyanhydrin reagieren im gewünschten Sinne; durch Erhitzen von Trichloracetonitril mit Äthylalkohol den Trichloracetimidoäthyläther darzustellen, gelang nur in so minimaler Menge, daß er lediglich durch den dem Methyläther ähnlichen Geruch nachgewiesen werden konnte.

---

[1]) Pinner, a. a. O.

Die Unbeständigkeit des salzsauren Trichloracetimidomethyläthers schob ich, wie gesagt, auf die Anwesenheit der negativen Chloratome. War dieser Schluß richtig, so lag auch die Möglichkeit vor, daß Nitroacetonitril infolge der Anwesenheit der negativen Nitrogruppe bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff und Methylalkohol durch Zerfall des primär entstehenden Nitroacetimidomethylätherchlorhydrats Nitroacetamid liefern würde, entsprechend der Gleichung:

$$NO_2.CH_2.CN + CH_3OH + HCl \longrightarrow \left[\begin{matrix} NO_2.CH_2.C{=}NH_2Cl \\ \diagdown OCH_3 \end{matrix}\right]$$

$$\longrightarrow NO_2.CH_2.CONH_2 + CH_3Cl.$$ [1])

Leitet man in eine Lösung von einem Molekül Nitroacetonitril in einem Molekül Methylalkohol unter Kühlung mit einer Kältemischung trockenen Chlorwasserstoff ein, so tritt nach wenigen Minuten unter Gasentwicklung und Aufsieden heftige Reaktion ein. Dabei scheidet sich ein festes Produkt aus, dessen Menge sich beim Stehenlassen über Nacht noch wesentlich vermehrt. Dieser feste Körper erweist sich beim Behandeln mit Aceton in der Hauptsache als unlösliches Chlorammonium; nur ein sehr kleiner Teil bleibt beim Verdunsten des Acetons zurück und gibt sich durch Analyse und Eigenschaften als Nitroacetamid zu erkennen.

Die Ausbeute daran kann man wesentlich steigern, wenn man die Reaktion in ätherischer Verdünnung vor sich gehen läßt. Sie verliert dann jeden stürmischen Charakter und man erhält leicht in über 40 prozent. Ausbeute reines Nitroacetamid vom Schmelzp. 106°—107°.

Da dieser Schmelzpunkt mit dem des von mir[2]) aus Ammoniumacinitroessigester und des von Ratz[3]) aus Nitromalonsäureester dargestellten Nitroacetamids nicht übereinstimmte (ich fand einen Schmelzpunkt von 101°—102°, Ratz einen solchen von 98°—99°), so habe ich denselben nachgeprüft und gefunden, daß auch dieses Nitroacetamid nach gehöriger Reinigung bei 106°—107° schmilzt. Außerdem stimmen der Mischschmelzpunkt, die Löslichkeitsverhältnisse und die che-

[1]) Steinkopf, Ber. 42, 617 (1909).
[2]) Steinkopf, Ber. 37, 4626 (1904).
[3]) Ratz, Monatsh. f. Chem. 25, 687 (1904).

mischen Reaktionen, wie Salzbildung und Bildung des entsprechenden Dibromkörpers, bei beiden Nitroacetamiden überein.

Die Reaktion zwischen Nitroacetonitril, Methylalkohol und Chlorwasserstoff ist also im gewünschten Sinne verlaufen; die direkte Überführung des Nitroacetonitrils in sein Amid ist geglückt, und damit ist der einwandfreieste Konstitutionsbeweis des Nitrils erbracht worden.

Die Eigenschaften[1]) des Nitroacetonitrils haben in gewisser Weise eine Enttäuschung hervorgerufen, insofern, als man geneigt war, es für eine sehr zersetzliche, nach der Annahme von Scholl[2]) leicht wasserabspaltende Substanz zu halten. In Wirklichkeit ist es ein gegen Wasser und verdünnte Säuren ziemlich beständiges, gelbliches Öl, von ganz schwachem, etwas eigentümlichem Geruche, das man einige Zeit lang an der Luft ohne Zersetzung aufheben kann. In unreinem Zustande läßt es sich nur zu sehr kleinem Teile im Vakuum unzersetzt destillieren; es siedet bei 14 mm Druck bei 96°. Explosiv ist es ebensowenig wie sein Ammoniumsalz; das daraus mit Silbernitrat darstellbare Silbersalz explodiert dagegen in trockenem Zustande mit ziemlicher Heftigkeit.

Wird die wäßrige Lösung des Ammoniumsalzes in der Kälte mit Brom versetzt, so scheidet sich Dibromnitroacetonitril als ein Öl von recht unangenehmem Geruche aus. Der Körper ist von einem gewissen Interesse im Hinblick auf das früher als Dibromnitroacetonitril angesprochene Dibromglyoximperoxyd, von dem er völlig verschieden ist. Er siedet bei 12 mm Druck bei 57°—58°, also wesentlich tiefer als das nichtbromierte Produkt, und ist so ein weiteres Beispiel für die zuweilen beobachtete Erscheinung, daß die Flüchtigkeit von Cyaniden mit der Einführung negativer Atome oder Atomgruppen zunimmt.[3])

In analoger Weise erhält man durch Einleiten von Chlor

---

[1]) Steinkopf u. Bohrmann, Ber. 41, 1044 (1908).

[2]) Scholl, Ber. 29, 2415 (1896).

[3]) Siedepunkt von Chloracetonitril = 123°—124°, Dichloracetonitril = 112°—113°, Trichloracetonitril = 83°—84°.

Siedepunkt von Cyanessigester = 207°, Chlorcyanessigester = 190°.

Siedepunkt von Cyanacetessigester = 119° (15—20 mm), Dichlorcyanacetessigester = 90°—105° (20—25 mm).

in eine wäßrige Lösung des Ammonsalzes das Dichlornitroacetonitril[1]) als ein Öl vom Siedepunkte 39° bei 21 mm Druck. Auch hier zeigt sich die eben besprochene Erscheinung der Siedepunktserniedrigung. Die Substanz reizt die Augen zu Tränen und besitzt einen ähnlich unangenehmen Geruch, wie das Dibromnitroacetonitril.

Die schon erwähnte Cyanmethylnitrolsäure, CN.C(:NOH).NO_2[2]), bildet sich aus dem Nitril oder seinem Ammonsalze bei der Einwirkung von Natriumnitrit und kalter Schwefelsäure. Der Körper kristallisiert aus Äther beim Verdunsten in Form schöner Drusen; er ist so zersetzlich, daß seine Zusammensetzung lediglich aus seinen Eigenschaften und seiner Bildungsweise, nicht aber durch die Analyse ermittelt werden konnte.

Läßt man auf Nitroacetonitril Anilin einwirken, so erhält man, bei reinem Nitril sofort, bei unreinem erst nach einiger Zeit, ein kristallinisches Produkt, das, wenn die Darstellung bei guter Kühlung geschah, fast rein weiß aussah; ist die Herstellung mit Temperaturerhöhung verbunden, so besitzt es eine intensiv gelbe Farbe, die auch durch Umkristallisieren nicht zu entfernen ist. Der Analyse nach besteht es aus einem Molekül Nitroacetonitril und einem Molekül Anilin. Ähnliche Produkte erhält man auch aus anderen primären, aromatischen Aminen; näher untersucht wurden noch die aus o-Toluidin und m-Xylidin. Durch verdünnte Säuren werden die Körper gespalten in Nitroacetonitril und salzsaures Amin, durch Ammoniak in Nitroacetonitrilammoniak und freie Base. Beim Erwärmen mit Alkalien oder Oxydationsmitteln bildet sich Carbylamin.

Für die Konstitution dieser Verbindungen liegen drei Möglichkeiten vor: Sie können Molekularverbindungen sein. Gerade in letzter Zeit ist von A. Werner[3]) nachgewiesen worden, daß auch aliphatische Nitrokörper zur Bildung solcher Molekularverbindungen mit Aminen Neigung zeigen. Gegen diese Annahme spricht aber die Farblosigkeit der erhaltenen Produkte.

---

[1]) Steinkopf, Ber. 42, 619 (1909).
[2]) Steinkopf, Ber. 42, 619 (1909).
[3]) Werner, Ber. 42, 4327 (1909).

Sie können ferner Salze des Nitroacetonitrils sein. Bei der Schwäche der angewandten Base und Säure wäre dies aber kaum in Betracht zu ziehen.

Schließlich können sich die Basen an die Nitrilgruppe unter Bildung von Amidinen anlagern. In der Tat scheint mir diese Auffassung die wahrscheinlichste zu sein, so daß z. B. die Verbindung aus Nitroacetonitril und Anilin als Nitroacetphenylamidin,

$$NO_2.CH_2.C\begin{matrix}NH\\ \diagdown\\ NHC_6H_5\end{matrix},$$

anzusehen wäre; besonders die leichte Bildung von Carbylamin spricht für diese Anschauung. Daß spezielle Amidinreaktionen, wie die Bildung eines Chlorhydrates oder einer Platinchloriddoppelverbindung, mit diesen Körpern nicht durchgeführt werden konnten, liegt an ihrer zu großen Zersetzlichkeit. Bei der Einwirkung von Säuren oder Alkalien sollte man ja eigentlich Bildung von Nitroacetamid erwarten. Wie aber schon früher betont, scheint die Nitrogruppe in α-Stellung zur Cyangruppe dieser eine große Beständigkeit zu verleihen, und dies mag auch der Grund sein, weshalb die Amidine bei der Hydrolyse Nitroacetonitril und nicht Nitroacetamid liefern.

Immerhin müssen noch weitere Beweise für die definitive Auffassung dieser Körper als Amidine beigebracht werden.

Als ich Dibromnitroacetonitril mit Anilin zur Reaktion brachte, um zu sehen, ob damit ein analoges Produkt wie mit Nitroacetonitril entstünde (damit wäre der sicherste Beweis erbracht gewesen, daß in den Verbindungen von Nitroacetonitril mit Aminen keine Salze vorlagen), erhielt ich ein in Äther schwer lösliches Produkt, das der Analyse nach entstanden war aus je einem Molekül Dibromnitroacetonitril und Anilin unter Austritt von einem Molekül Bromwasserstoff. Die einfachste Formulierung dieses Körpers wäre demnach

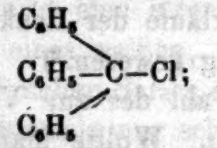
$$\begin{matrix}C.NO_2.Br(NHC_6H_5)\\ |\\ CN\end{matrix};$$

ob diese Formel ihm wirklich zukommt, wurde noch nicht festgestellt. Der bei der Reaktion austretende Bromwasserstoff verbindet sich nicht mit überschüssigem Anilin zu ätherunlöslichem Anilinbromhydrat, sondern es entsteht ein ätherlös-

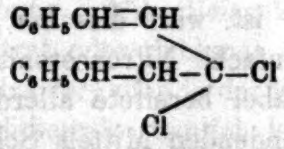
liches Produkt, das bisher noch nicht rein dargestellt werden konnte.

Interessant ist, daß nur ein Bromatom des Dibromnitroacetonitrils mit dem Anilin in Reaktion tritt. Dieses muß also bezüglich seiner Reaktionsfähigkeit gegenüber dem anderen eine bevorzugte Stellung einnehmen. Vielleicht liegen hier ähnliche Verhältnisse vor, wie sie Straus und Ackermann[1]) bei Ketochloriden der Ketone vom Typus des Dibenzalacetons fanden, die ebenfalls ein reaktionsfähiges Chloratom besitzen, während das andere viel träger reagiert. Diese Erscheinung wird durch die v. Baeyersche Annahme erklärt, daß bei geeigneter Substitution einer Methylgruppe das zentrale C-Atom eine vierte, einwertige Gruppe in einer besonderen, von der üblichen abweichenden Art zu binden vermag, die v. Baeyer[2]) als Carboniumvalenz bezeichnete. In geeigneten Lösungsmitteln kann bei derartigen Atomgruppierungen ein Halogen sogar als Ion abdissoziieren.

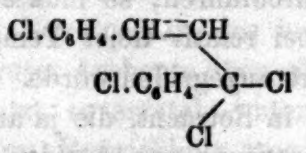
Solche Gruppen liegen vor im



Triphenylchlormethan

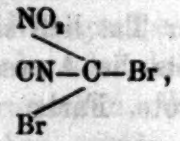


Dicinnamenyldichlormethan



Chlorphenylchlorcinnamenyldichlormethan.

Vorbedingung ist demnach stets eine Häufung ungesättigter, d. h. negativer Gruppen oder Atome. Da Dibromnitroacetonitril diese Vorbedingungen erfüllt,



so ist eine analoge Reaktionsfähigkeit eines Bromatoms durchaus verständlich.

---

[1]) Straus u. Ackermann, Ber. 42, 1804 (1909).

[2]) v. Bayer, Ber. 38, 572 (1905).

In wäßriger Lösung gibt übrigens Dibromnitroacetonitril mit Silbernitrat keinen Niederschlag von Bromsilber, ein Beweis, daß das bevorzugte Bromatom nicht in Ionenform vorhanden ist.

Da die Ausbeuten an Nitroacetonitril bei der Darstellung aus Methazonsäure auch nach der Verbesserung der Methoden noch immer zu wünschen übrig ließen, versuchte ich, es auf anderen Wegen zu erhalten.

Die Darstellung von Cyannitroessigester war mir ja seinerzeit nicht geglückt; nun war aber in neuester Zeit durch die Arbeit von Conrad und Schulze[1]) die Identität der Fulminursäure mit Cyannitroacetamid nachgewiesen worden, und es war denkbar, daß man daraus, analog dem, wie ich es aus Cyannitroessigester gewollt hatte, durch Verseifung Cyannitroessigsäure und daraus durch Kohlendioxydabspaltung Nitroacetonitril gewinnen konnte:

$$CN.CH(NO_2)CO.NH_2 \longrightarrow CN.CH(NO_2).COOH \longrightarrow CN.CH_2.NO_2.$$

Da zudem Fulminursäure aus Knallquecksilber leicht darstellbar ist, wäre dies bei glattem Verlaufe der Reaktion eine sehr einfache Nitroacetonitrildarstellung gewesen.[2])

Dabei bereitete allerdings die Wahl des zur Verseifung anzuwendenden Mittels Schwierigkeiten. Wollte man sie mit Hilfe einer Säure durchführen, so mußte eine solche gewählt werden, die schon bei relativ tiefer Temperatur wirkt, damit die Nitrogruppe nicht angegriffen würde. Als solche kam wohl nur salpetrige Säure in Betracht, die ja auch in anderen Fällen schon häufig zur Verseifung von Amiden mit Vorteil Anwendung gefunden hatte. Hierbei war allerdings zu bedenken, daß es sehr wohl möglich war, daß die salpetrige Säure auf das so entstandene Nitroacetonitril gleich weiter unter Bildung von Cyanmethylnitrolsäure einwirken und so die Reaktion komplizieren würde. Und in der Tat ließ sich auch bei Anwendung theoretischer Mengen stets die Anwesenheit von Cyanmethylnitrolsäure durch die rote Farbe ihrer Alkalisalze nachweisen.[3])

[1]) Conrad u. Schulze, Ber. 42, 735 (1909).

[2]) Steinkopf, Ber. 42, 2026 (1909).

[3]) Dadurch wird es klar, warum Fulminursäure mit salpetriger Säure nicht die Reaktion auf Pseudonitrole, sondern die auf Nitrolsäuren

Die Methode wurde daher nicht weiter ausgearbeitet.

Ich versuchte nun die Verseifung mit Hilfe von Kali, obwohl eine ganze Reihe von Bedenken gegen das Gelingen eines solchen Versuches sprach. Bei der Einwirkung siedenden, starken Kalis auf fulminursaures Ammonium erhielt ich wirklich ein schön kristallisierendes Kalisalz, das beim Ansäuern Kohlendioxyd entwickelte. Es lag aber nicht die gewünschte Cyannitroessigsäure vor, sondern der Analyse und den Reaktionen nach war die Verseifung weiter gegangen und es war neutrales nitroessigsaures Kali, KOON : CH . COOK, entstanden. Seine Konstitution ging daraus hervor, daß beim Ansäuern seiner wäßrigen Lösung mit verdünnter Schwefelsäure unter Kohlensäureanhydrid-Entwicklung in guter Ausbeute Nitromethan entstand.

Nitroessigsaures Kali ist ein beständiger Körper, den man aus starkem Kali, ev. unter Zusatz von etwas Alkohol, umkristallisieren kann. Er löst sich sehr leicht in Wasser und ist nicht löslich in Alkohol. Seine wäßrige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine intensive Rotfärbung. Mit Bleiacetat tritt Bildung eines weißen, mit Silbernitrat oder Sublimat Bildung eines gelblichen Salzes ein. Alle Salze verpuffen in der Flamme, das Kaliumsalz nur schwach, das Silbersalz ziemlich heftig.

Beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure bildet sich neben Kohlendioxyd Nitromethan, das beim Erhitzen mit den Wasserdämpfen in guter Ausbeute übergeht. Wird die wäßrige Lösung für sich erhitzt, so entsteht unter hydrolytischer Spaltung und Kohlensäure-Entwicklung nur wenig Nitromethan; offenbar unter dem Einfluß des so entstandenen Alkalis tritt dann unter Braunfärbung der Lösung völlige Zersetzung ein.

Die Beständigkeit des nitroessigsauren Kalis gegen heißes, starkes Alkali schien mir verwunderlich. Ich hatte befürchtet, daß dabei entweder die Nitrogruppe gegen die Hydroxylgruppe ausgetauscht werden würde, oder daß, analog der Bildung von Methazonsäure aus Nitromethan, Wasserabspaltung zwischen zwei Molekülen statthaben würde. Dies war ja auch der Grund gewesen, weshalb ich nie gewagt hatte, Nitroacetonitril

---

gibt. Es wird eben sofort unter Verseifung und CO_2-Abspaltung Nitroacetonitril gebildet, das dann weiter Cyanmethylnitrolsäure gibt.

mit starkem Kali zu verseifen. Ich glaubte, daß sich dabei eine Dicyanmethazonsäure bilden würde, und es wäre interessant gewesen zu sehen, ob diese identisch gewesen wäre mit der von Scholl[1]) aus Jodacetonitril und Silbernitrit erhaltenen und als Cyanmethazonsäure bezeichneten Verbindung, deren Bildung ja nach Scholls Annahme ebenfalls auf Wasserabspaltung intermediär gebildeten Nitroacetonitrils beruhte. Nach den bei der Fulminursäure gemachten Erfahrungen versuchte ich auch die Einwirkung von Kali 1:1 auf Nitroacetonitril: ich erhielt in gleicher Weise nitroessigsaures Kali. Daß Nitroacetamid unter den gleichen Umständen ebenfalls nitroessigsaures Kali lieferte, war jetzt eigentlich selbstverständlich. Nun ging ich noch einen Schritt weiter; ich brachte Methazonsäure mit starker Kalilauge zur Reaktion. Nach der Annahme Meisters[2]) sollte die Spaltung der Methazonsäure ihren Weg über das Nitroacetonitril und die Nitroessigsäure nehmen. Entsprach dies der Tatsache, so mußte nach dem beim Nitroacetonitril erzielten Erfolge auch aus Methazonsäure und starkem Kali nitroessigsaures Kali zu erhalten sein. Und das Resultat entsprach den Erwartungen; nitroessigsaures Kali wurde in so guter Ausbeute und solcher Reinheit erhalten, daß man diese Methode als Darstellungsmethode empfehlen kann, zumal es, wie im experimentellen Teile zu berichten ist, gelang, die Gewinnung der Methazonsäure wesentlich zu verkürzen und zu vereinfachen.

Die Bildung der Nitroessigsäure aus der Methazonsäure kann etweder über das Nitroacetonitril gehen. Schon Meister[3]) weist darauf hin, daß der Übergang von Benzaldoxim in Benzonitril selbst beim Kochen mit Sodalösung nicht stattfindet, daß dagegen das Oxim des Thiophens schon beim mäßigen Erhitzen mit konzentrierter Sodalösung in das entsprechende Nitril übergeht; er schließt daraus, daß wahrscheinlich ein aliphatisches Oxim, wie die Methazonsäure, durch Alkalien relativ leicht unter Wasserabspaltung in das entsprechende Nitril zu verwandeln sein müsse.

Es ist aber auch möglich, daß die Bildung der Nitroessig-

[1]) Scholl, Ber. 29, 2415 (1896).
[2]) Meister, Ber. 40, 3437 (1907).
[3]) Meister, Dissertation, Zürich 1906, S. 29.

säure über das Nitroacetamid erfolgt, das seinerseits aus der Methazonsäure durch eine Beckmannsche Umlagerung entstanden wäre. Daß eine Beckmannsche Umlagerung zuweilen auch in alkalischer Lösung vor sich gehen kann, dafür dient als Beispiel die von H. Goldschmidt[1]) ausgeführte Umwandlung des Isocarvoxims in das Carvolin durch Natrium und Alkohol; auch A. Skita[2]) nimmt bei der Umlagerung des Oximidoisophoroncarbonsäureesters durch Natrium und Methylalkohol eine Beckmannsche Umlagerung an.

Die Bildung von Nitroessigsäure aus Methazonsäure ist ein weiterer und dabei sehr einfacher Beweis für eine C-C-Bindung in der Methazonsäure und damit ein Konstitutionsbeweis der Methazonsäure selbst; hätten Dunstan und Goulding, statt, wie sie es getan haben müssen, mit verdünntem, mit starkem Alkali gearbeitet, so wäre das Dunkel, das so lange über der Methazonsäure lag, schon wesentlich früher gelichtet worden.

In der Folge gelang es mir, für die Darstellung des nitroessigsauren Kalis eine noch einfachere Methode auszuarbeiten. Ich hielt es für möglich, daß man vom Nitromethan über die Methazonsäure hinweg, aber ohne Isolierung der letzteren, zum nitroessigsauren Kali kommen könnte. Ich ließ Nitromethan bei etwa 50° in überschüssiges Kali 1:1 eintropfen und erhitzte diese so erhaltene Lösung von methazonsaurem Kali 10 Minuten lang zum Sieden. Beim Abkühlen fiel nitroessigsaures Kali in guter Ausbeute aus. Mit dieser Methode ist eine äußerst rasche und bequeme Art der Darstellung nitroessigsauren Kalis gegeben. Damit war aber zugleich der Wunsch lebendig geworden zu versuchen, ob es nicht doch gelingen könnte, die so lange vergebens gesuchte freie Nitroessigsäure[3]) daraus herzustellen und so zu einem ersten Vertreter der bisher für nicht existenzfähig gehaltenen α-Nitrocarbonsäuren zu kommen.

Nach früheren Versuchen war zu vermuten, daß die Nitroessigsäure in wäßriger Lösung recht unbeständig sei. Daher

[1]) H. Goldschmidt, Ber. 26, 2086 (1893).

[2]) A. Skita, „Synthesen hydroaromatischer Carbonsäureester". Habilit.-Schrift, Karlsruhe, 1906, S. 37.

[3]) Steinkopf, Ber. 42, 3925 (1909).

wurde das Neutralisieren des Kaliumsalzes bei Abwesenheit von Wasser in der Art vorgenommen, daß das Salz, das durch rasches Ausfällen mit Alkohol aus seiner alkalischen Lösung möglichst fein verteilt war, in trocknem Äther suspendiert und durch Einleiten von trocknem Chlorwasserstoff zerlegt wurde. Man erhielt so eine ätherische Lösung von Nitroessigsäure, aus der sich die Säure durch Eindunsten des Äthers im Vakuum leicht in kristalliner Form gewinnen ließ.

Der Konstitutionsbeweis für die Nitroessigsäure war leicht zu führen: Beim Auflösen in Wasser entwickelt sich, bei Zimmertemperatur langsam, beim Erwärmen rasch Kohlendioxyd, indem sich zugleich Nitromethan als schweres Öl abscheidet. — Nitroessigsäure ist in trocknem Zustande ein durchaus beständiger Körper, der sich ohne Zersetzung aus heißem Chloroform oder Benzol umkristallisieren und in prachtvollen, langen Nadeln gewinnen läßt, die bei 87°—89° unter langsamer Zersetzung schmelzen. Gegen Feuchtigkeit ist er dagegen, wie schon gesagt, recht unbeständig. Primäre Amine, wie Anilin und Homologe, Benzylamin, Naphtylamin oder Phenylhydrazin geben mit der ätherischen Lösung von Nitroessigsäure kristallinische Niederschläge der entsprechenden Salze, die aber schon nach wenigen Stunden auch bei Abwesenheit von Feuchtigkeit in die Komponenten dissoziieren. —

Die Synthese des Nitroacetonitrils aus Fulminursäure war so mißlungen; dafür waren aber andere interessante Tatsachen bei diesen Versuchen zutage getreten. Noch ein Angriff wurde auf das Nitroacetamid gemacht: Hatte man mit Phosphorpentoxyd und Phosphorpentachlorid nichts erreichen können, so war vielleicht Thionylchlorid das geeignete Mittel, um aus dem Amid, analog den Arbeiten von Michaelis[1]), das Nitril gewinnen zu können.

Nitroacetamidammoniak[2]) reagiert mit Thionylchlorid, bringt man beides ohne besondere Vorsichtsmaßregeln zusammen, mit äußerster Heftigkeit unter Entwicklung weißer

[1]) Michaelis u. Siebert, Ann. Chem. 274, 312 (1893).

[2]) Das Ammonsalz wurde verwendet, weil damals die Überführung des Nitrils in das Amid noch nicht bekannt war. Bei Anwendung freien Amids trat eine Verbesserung der Ausbeute kaum ein.

Dämpfe und Bildung harziger Produkte. Um dies zu vermeiden, muß man das Salz fein gepulvert langsam in überschüssiges Thionylchlorid eintragen; der Überschuß wirkt als Verdünnungsmittel. Die Reaktion wird durch mäßiges Erwärmen zu Ende geführt und dann nach dem Abdunsten des überschüssigen Thionylchlorids der feste Rückstand bis zur Erschöpfung ausgeäthert. Es resultiert so ein Körper, der aus Wasser in schönen, glänzenden Kristallen anschießt, die beim Trocknen im Vakuumexsikkator matt werden unter Verlust von einem Molekül Kristallwasser und dann die Zusammensetzung $C_2H_3O_2N_2Cl$ zeigen, eine Formel, die nach der Entstehung des Körpers als diejenige eines Nitroacetimidchlorids

$$\begin{array}{l} CH_2.NO_2 \\ | \\ CCl:NH \end{array}$$

gedeutet wurde. Schien auch die große Beständigkeit des Körpers gegen Wasser im ersten Augenblick einer solchen Formel zu widersprechen, so konnte es bei näherer Überlegung doch möglich sein, daß die sonst gegen Feuchtigkeit äußerst empfindlichen Imidchloride durch die Anwesenheit einer stark negativen Gruppe, wie es die Nitrogruppe ist, eine wesentlich größere Stabilität erlangten. Hatten doch auch Tiemann und Krüger[1]) ein Benzenyläthoximchlorid von der Formel

$$\begin{array}{l} C_6H_5C:NOC_2H_5 \\ \diagdown\!\!\diagup \\ Cl \end{array},$$

also vom Typus der Imidchloride, hergestellt, das durchaus wasserbeständig war.

Da die Ausbeute bei der eben beschriebenen Darstellung des Körpers eine äußerst geringe (4—5 % der Theorie) war, so mußte zunächst, ehe an eine nähere Untersuchung gedacht werden konnte, eine bessere Art der Gewinnung ausgearbeitet werden. Alle Versuche, die Einwirkung von Thionylchlorid auf Nitroacetamid günstiger zu gestalten, scheiterten. Besaß der Körper die vermutete Konstitution, so war es auch denkbar, daß er aus Methazonsäure entstehen könne gemäß der Gleichung:

---

[1]) Tiemann u. Krüger, Ber. 18, 732 (1885).

$$\begin{array}{l} CH_2.NO_2 \\ | \\ CH:NOH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2.NO_2 \\ | \\ CH:NCl \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2.NO_2 \\ | \\ CCl:NH \end{array}.$$

In der Tat erhielt man ihn, wenn man in geschlossenen Gefäßen auf eine ätherische Lösung von Methazonsäure[1]) bei gewöhnlicher Temperatur Thionylchlorid einwirken ließ, in einer Ausbeute von etwa 65—70 %. Die Methode hatte nur den Nachteil, daß die Reaktion meist erst in 2—3 Wochen beendet war. Außerdem war die Ausbeute schlechter, wenn in einem Gefäße mehr als 1—2 g Methazonsäure auf einmal verarbeitet wurden. Versuche, die Reaktionsgeschwindigkeit durch Erhöhung der Temperatur oder durch Belichtung der Reaktionsmasse, sei es durch Sonnenlicht, sei es durch das Licht einer Quarzquecksilberlampe, zu vergrößern, hatten keinen Erfolg. Bei dem letzten Versuche wurden überhaupt nur Spuren des Imidchlorids, dagegen in der Hauptsache ein Öl erhalten, das als Nitroacetonitril identifiziert werden konnte.

Diese Tatsache sprach für die Möglichkeit, daß das Imidchlorid nicht auf dem oben skizzierten Wege durch Umlagerung des Chlorimids, sondern durch Anlagerung von Chlorwasserstoff an das Nitril entstanden sei. Man erhielt auch beim Sättigen einer ätherischen Lösung des Nitroacetonitrils mit Chlorwasserstoff nach 2 Tagen eine gute Ausbeute (70 %) an Imidchlorid. Da aber eine so gute Ausbeute nur bei Verwendung reinen Nitrils erzielt wurde und, wie früher erwähnt, die Reinigung des Nitrils mit sehr großen Verlusten verknüpft ist, so war auch diese Methode zur Imidchloriddarstellung nicht zu verwenden. — In neuester Zeit gelang es, durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine ätherische Lösung von Nitroacetamid in 2 Tagen ganz reines Imidchlorid in sehr guter Ausbeute zu erhalten, offenbar über das Amidchlorid hinweg. Da aber auch die Darstellung von Nitroacetamid eine ziemlich umständliche ist, dürfte die beste Gewinnung noch immer die aus Methazonsäure sein.

Schon die zur Konstitutionsermittelung versuchte Einwirkung von heißem Wasser auf den Körper ließ die Formulierung als Nitroacetimidchlorid recht fraglich erscheinen. Man erwartete dabei natürlich die Bildung von Nitroacetamid, erhielt

[1]) B. Jürgens, Dipl.-Arb., Karlsruhe 1909.

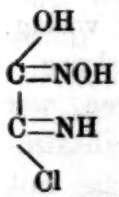
aber bei längerem Kochen der wäßrigen Lösung einen Körper, der mit Nitroacetamid wohl isomer, aber sonst von ihm völlig verschieden war. Es wurde denn auch die Abwesenheit einer primären Nitrogruppe in dem Imidchlorid mit Sicherheit nachgewiesen; es konnte weder die Bildung eines Hydrazons mit Diazoniumsalzen, noch die rote Farbe der Erythronitrolate mit salpetriger Säure und Alkali beobachtet werden. Dagegen konnte der Beweis geführt werden, daß die in dem Ausgangsprodukte vorhandene Nitrogruppe sich unter dem Einflusse des Chlorwasserstoffs zur Hydroxamsäuregruppe umgelagert hatte. Daß überhaupt eine Säure vorlag, zeigte die Kohlendioxydentwicklung bei der Einwirkung von Alkalicarbonaten. Ein Salz dieser Säure zu isolieren, war sehr schwierig wegen der großen Löslichkeit der Alkalisalze und der außerordentlichen Labilität des Chloratoms, das mit Schwermetallen leicht als Chlormetall austrat. Doch konnte man ein grünes Kupfersalz erhalten, ein Charakteristikum aller Hydroxamsäuren. Weiter sprach, da die Abwesenheit einer Nitrogruppe festgestellt war, die beim Kochen mit verdünnter Salzsäure eintretende Abspaltung von Hydroxylamin, das durch die Schwärzung alkalischen Quecksilberchlorides nachgewiesen wurde, für eine Hydroxamsäure. Die rote Färbung, die Eisenchlorid der wäßrigen Lösung des Körpers verleiht, vervollständigte den Beweis, und schließlich konnte mit Acetylchlorid und Benzoylchlorid ein Acetyl- bzw. Benzoylkörper gewonnen werden, der mit Eisenchlorid keine Färbung mehr gab.

Die von vornherein gemachte Annahme, daß in der Verbindung ein Imidchlorid vorläge, bewahrheitete sich bei näherer Untersuchung. Durch Einwirkung von Anilin auf die wäßrige Lösung wurde unter Chlorwasserstoffaustritt ein Produkt erhalten, das seinen Eigenschaften nach durchaus als ein Amidin aufgefaßt werden muß. Beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure wurde daraus Anilin abgespalten, das durch die Chlorkalkreaktion nachgewiesen wurde. Mit Natronlauge entwickelte sich beim Erwärmen heftiger Geruch nach Phenylcarbylamin. Mit Platinchlorid gibt der Körper bzw. sein salzsaures Salz eine gelbe, kristalline Verbindung der Form:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_3O_2N_2(NHC_6H_5).HCl \\ C_2H_3O_2N_2(NHC_6H_5).HCl \end{matrix}\right\} PtCl_4,$$

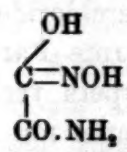
eine Reaktion, die von Walther[1]) bei aromatischen Amidinen beobachtet worden ist und wohl auch für aliphatische charakteristisch sein wird. Die Formel eines Hydrazinderivates, die in Betracht kommen würde, wenn das Ausgangsprodukt kein Imidchlorid, sondern ein Chlorimid wäre, ist durch diese Versuche völlig ausgeschlossen und die eines Amins bewiesen.

Somit ist sowohl die Anwesenheit der Gruppierung —C : NOH(OH), wie auch die der Gruppe —C : NH(Cl) für das Ausgangsprodukt sicher gestellt. Der Körper muß demnach die Formel



besitzen, und ist anzusprechen als Hydroxamoxalsäureimidchlorid.

Nun war es klar, warum man daraus kein Nitroacetamid hatte herstellen können; das beim Erhitzen mit Wasser entstehende Produkt mußte die Formel



haben. Dafür sprechen auch eine Reihe von Reaktionen, die zur Konstitutionsaufklärung gemacht wurden. Bei seiner Darstellung entstehen außer ihm noch eine ganze Menge, nur schwer von einander trennbare Körper; infolgedessen stand nur wenig Material zur Verfügung, so daß die Untersuchungen derart erschwert wurden, daß sie noch nicht als völlig abgeschlossen betrachtet werden können. Doch ergibt sich aus ihnen mit ziemlicher Sicherheit obige Formulierung.

Der Körper, der in kaltem Wasser wenig löslich ist, löst sich sehr leicht in verdünntem Natron; beim Ansäuern mit Salzsäure fällt er unverändert wieder aus. Mit Eisenchlorid gibt er eine rote Färbung, mit konzentrierter Kupferacetlösung einen grünen Niederschlag. Kurze Zeit mit verdünnter

[1]) Walther u. Grossmann, dies. Journ. [2] 78, 486 (1908).

Salzsäure erhitzt, reduzierte er alkalisches Quecksilberchlorid. Diese Reaktionen sprechen deutlich dafür, daß die Hydroxamsäuregruppe bei der Verseifung nicht verändert wurde. Aus der Imidchloridgruppe kann eigentlich nichts anderes als die Säureamidgruppe, $-CONH_2$, entstehen; die Tatsache, daß beim Erhitzen mit Alkali Ammoniak abgespalten wird, scheint das zu bestätigen. Die weitere Verseifung zur Oxamin- und Oxalsäure konnte wegen zu geringer Substanzmenge noch nicht durchgeführt werden.

Nach diesen Reaktionen ist also der Körper aufzufassen als eine Oxaminhydroxamsäure, $C(OH)(:NOH).CO.NH_2$.

In der Literatur ist schon früher eine Oxaminhydroxamsäure beschrieben worden, die jedoch mit der von mir erhaltenen nicht identisch ist. Hantzsch[1]) hat sie zuerst erwähnt; er erhielt bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Oxalester neben Oxalhydroxamsäure einen Körper, dessen Analyse auf ein Ammoniumsalz der Oxaminhydroxamsäure stimmte. Weitere Untersuchungen wurden von ihm nicht gemacht.

W. Lossen[2]) hat durch längeres Stehen von hydroxyloxaminsaurem Ammonium mit wäßrigem Ammoniak einen Körper von der Formel $C_2H_7O_3N_3$ erhalten, den er als identisch mit dem oxaminhydroxamsauren Ammon von Hantzsch auffaßt. Er erhielt ihn nur in sehr geringer Menge.

Schiff und Monsachi[3]) erhielten aus Oxamäthan und Hydroxylamin ein Produkt, das sie als Hydroxyloxamid (Oxaminhydroxamsäure) bezeichneten; sie stellten die Vermutung auf, daß es mit dem von Holleman[4]) aus Oxalendiamidoxim und Chlorwasserstoff erhaltenen Körper identisch sei.

Holleman, der seine Verbindung als Amidoximoxalsäure:

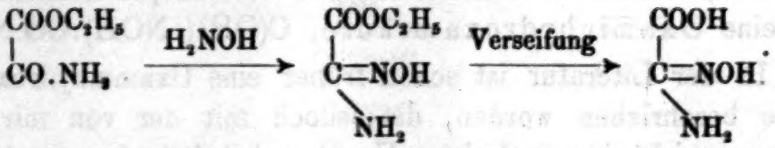
$$HOOC.C(=NOH)NH_2$$

---

[1]) Hantzsch, Ber. 27, 803 (1894).
[2]) W. Lossen, Ber. 27, 1111 (1894).
[3]) Schiff u. Monsachi, Ann. Chem. 288, 314 (1895).
[4]) Holleman, Ber. 27; Ref. 736, (1894) u. Chem. Centralbl. 1896, II, S. 625.

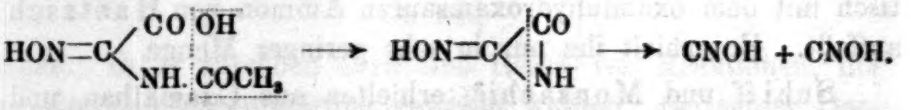
auffaßte, stellte fest, daß die beiden Produkte, das von ihm und das von Schiff und Monsachi erhaltene, nicht identisch sind. Die Formel des Schiffschen Körpers als Hydroxyloxamid hielt er indessen für unwahrscheinlich und versuchte zu erweisen, daß beide Körper stereoisomere Amidoximoxalsäuren sind; sein Produkt hielt er für die Syn-, das Schiffsche für die Antiverbindung.

Dieser Ansicht schloß sich später Schiff[1]) an; die Entstehung einer Amidoximoxalsäure aus Oxamäthan und Hydroxylamin erklärte er auf folgende Weise:

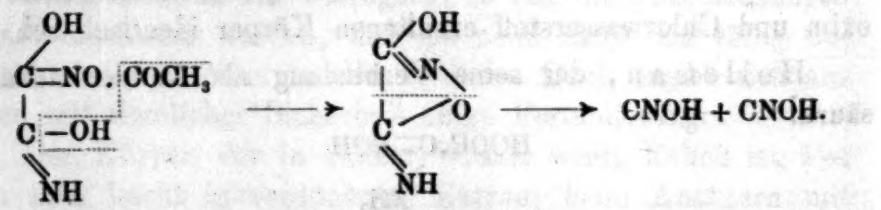


Da die Reaktion sich bei gewöhnlicher Temperatur in absolut alkoholischer Lösung vollzieht, ist meiner Ansicht nach die Verseifung in der zweiten Reaktionsphase durchaus unwahrscheinlich.

Die Bildung von Cyanursäure durch Überhitzen des Acetylderivates findet nach Schiff ihre Erklärung in der Abspaltung von Essigsäure und der Bildung eines inneren Anhydrids, das zwei Cyansäuregruppen enthält und bei seiner Bildung in diese zerfällt:



Bei der Annahme der Oxaminhydroxamsäureformel wäre aber meines Erachtens die Bildung der Cyanursäure in ganz ähnlicher Weise zu erklären:

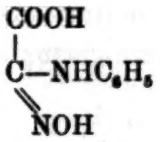


Pickard[2]) hat mit seinen Schülern aus substituierten Oxaminsäureestern und Hydroxylamin, also ganz analog, Körper

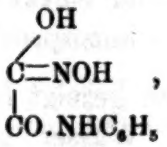
[1]) Schiff, Ann. Chem. 321, 357 (1902).

[2]) Pickard u. Carter, Journ. of chem. soc. 79, 841 (1901); Pickard u. Allen, Browdeer, Carter, Journ. of chem. soc. 81, 1563 (1903).

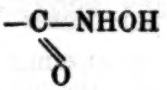
erhalten, die er als substituierte Hydroxyloxamide auffaßt. Aus dem Phenylhydroxyoxamid erhielt er mit Anilin Oxanilid. Nach der Auffassung Hollemans wären diese Körper doch auch als Derivate der Amidoximoxalsäure anzusprechen; wie aber aus dem Körper



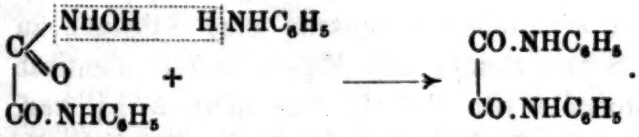
durch Einwirkung von Anilin Oxanilid entstehen soll, ist mir nicht recht verständlich, während die Bildung aus



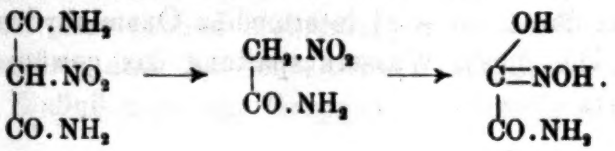
besonders bei der doch ziemlich sicheren Annahme, daß Hydroxamsäuren auch in der tautomeren Form



reagieren können, ganz plausibel ist:



Schließlich wurde von Ulpiani und Ferretti[1]) bei der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure anläßlich des schon erwähnten Versuches, Steinersches Nitroacetonitril herzustellen, ein Körper gewonnen, der nach Schmelzpunkt, Analyse und sonstigen Eigenschaften völlig identisch mit dem von Schiff und Monsachi aus Oxamäthan und Hydroxylamin erhaltenen war. Ulpiani und Ferretti fassen den Körper als Oxaminhydroxamsäure auf und erklären seine Entstehung auf folgende Weise:



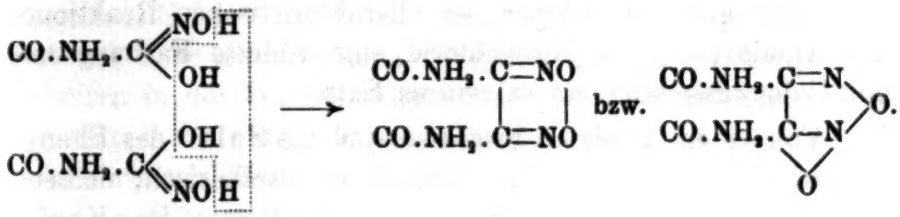
[1]) Ulpiani u. Ferretti, Chem. Centralbl. 1902, I, S. 1198.

Daß die primäre Nitrogruppe sich bei Gegenwart saurer Agenzien leicht zur Hydroxamsäuregruppe umlagert, ist auch von mir bei der Darstellung des Hydroxamoxalsäureimidchlorids gezeigt worden. Die Auffassung von Ulpiani und Ferretti erscheint daher durchaus verständlich, während sich für die Bildung einer Amidoximoxalsäure aus Nitromalonamid und Schwefelsäure eine einigermaßen einwandfreie Deutung kaum geben läßt.

Alle diese Gründe veranlassen mich, die Hollemansche Auffassung zu streichen und das von Schiff und Monsachi sowohl wie von Ulpiani und Ferretti erhaltene Produkt als Oxaminhydroxamsäure anzusprechen.

Da nun, wie ich oben gezeigt habe, das aus Hydroxamoxalsäureimidchlorid und Wasser entstehende Produkt mit großer Wahrscheinlichkeit ebenfalls die Zusammensetzung einer Oxaminhydroxamsäure besitzt, so muß vorläufig angenommen werden, daß es zwei Körper dieser Konstitution gibt, die im Verhältnis der Raumisomerie zu einander stehen. Dafür spricht übrigens auch die Tatsache, daß es, allerdings nur in einem Falle, gelang, aus den durch Erhitzen von Hydroxamoxalsäureimidchlorid erhaltenen Produkten eine Substanz zu isolieren, die nach Schmelzpunkt und Eigenschaften identisch mit dem Hydroxyloxamid von Schiff und Monsachi war. Da sich bisher nicht ermitteln ließ, wodurch die räumliche Verschiedenheit bedingt ist, will ich das ältere Produkt als α-Oxaminhydroxamsäure, das von mir dargestellte als β-Oxaminhydroxamsäure bezeichnen.

In einem anderen Falle konnte durch Einwirkung von Wasser auf Hydroxamoxalsäureimidchlorid das Steinersche polymere Nitroacetonitril, dem nach Ulpiani die Formel eines Dinitrosoperoxyd des Succinamids zukommt, wenn auch nur in geringer Menge gewonnen werden. Seine Bildung ist leicht zu erklären; es wird intermediär Oxaminhydroxamsäure entstehen, die durch Wasserabspaltung das gewünschte Peroxyd liefert:



Wie schon auf Seite 106 gesagt, war für die weitere Verfolgung der Nitroacetonitrilsynthese die Absicht mitbestimmend gewesen, nitrosubstituierte Amidoxime in Vergleich mit halogensubstituierten stellen zu können. Was nun das Nitroäthenylamidoxim[1]) anbelangt, so entstand es aus einer wäßrigen Lösung von Nitroacetonitrilammoniak und Hydroxylaminchlorhydrat bei gewöhnlicher Temperatur nach und nach im Laufe eines Tages, also immer noch schneller als Methenyl- und Äthenylamidoxim. Gegen Wasser zeigt es ebenfalls eine ziemliche Beständigkeit, indem auch nach einigem Kochen damit keine Reduktion von alkalischem Quecksilberchlorid eintritt.

Von Interesse ist nun das Verhalten des Phenylnitroacetonitrils[2]) bei der Amidoximbildung. Bringt man sein Natriumsalz in wäßriger Lösung mit Hydroxylaminchlorhydrat zusammen, so fällt momentan Phenylnitroäthenylamidoxim aus. Die Bildungsgeschwindigkeit wird also durch die negative Phenylgruppe noch um ein wesentliches erhöht. Im Gegensatz aber zu den übrigen negativ substituierten Amidoximen ist das Phenylnitroäthenylamidoxim durch eine große Unbeständigkeit ausgezeichnet, derart, daß es sich in geschlossenen Gefäßen schon nach wenigen Tagen zersetzt (offen aufbewahrt hält es sich länger), und daß in seiner wäßrigen Lösung schon in der Kälte freies Hydroxylamin nachgewiesen werden kann. Diese Unbeständigkeit, die im Gegensatz steht zu der Beständigkeit der übrigen besprochenen negativ substituierten Amidoxime, muß wohl in Zusammenhang gebracht werden mit dem großen Molekulargewicht der Phenylgruppe, das verhindert, daß der sonst bei Amidoximen stabilisierend wirkende Einfluß negativer Gruppen sich betätigen kann.

[1]) Ber. 41, 1051 (1908).
[2]) Steinkopf u. Benedek, Ber. 41, 3566 (1908).

Sonst gibt der Körper die charakteristischen Reaktionen der Amidoxime, mit Eisenchlorid eine violette Färbung und mit Chlorwasserstoff ein salzsaures Salz.

Von einem gewissen Interesse sind die Salze des Phenylnitroäthenylamidoxims. Der Körper ist zweibasisch; dementsprechend gibt er auch saure und neutrale Salze. Das Kupfersalz entspricht der neutralen, das Baryumsalz der sauren Form. Es muß wohl angenommen werden, daß im letzteren Falle das Baryum an der Nitrogruppe sitzt, da Baryumsalze von Amidoximen nicht bekannt sind.

Bei der Darstellung des Nitroacetonitrils hatten sich einmal, als die ätherische Lösung zur Entfernung des gelösten Chlorwasserstoffs längere Zeit im Exsikkator über Kali stehen gelassen wurde, in sehr kleiner Menge am Boden der Schale feste, kleine Kristalldrusen angesetzt, die sich aus Benzol umkristallisieren und mit aller Sicherheit als Nitroacetamid identifizieren ließen. Sie schmolzen bei 101°—102°, gaben ein Ammonsalz vom Schmelzp. 151°—152°, bildeten mit Silbernitrat ein weißes, mit Bleiacetat ein gelbliches, verpuffendes Salz, gaben mit Eisenchlorid eine rote Färbung und lieferten mit Mercuronitrat einen schwarzen Niederschlag. Diese Bildung war eigentlich gar nicht auffällig; sie stellte einfach einen Fall der Beckmannschen Umlagerung dar, indem aus dem Oxim, der Methazonsäure, unter dem Einfluß des Chlorwasserstoffs das entsprechende Amid, Nitroacetamid, wurde. Gleichwohl schien es mir von Interesse, der Erscheinung nachzugehen, schon um zu sehen, ob es nicht möglich wäre, auf diesem Wege in bequemer Weise Nitroacetamid in größerer Menge darzustellen. Als umlagerndes Mittel benutzte ich zunächst Chlorwasserstoff, indem ich eine ätherische Lösung von Methazonsäure damit sowohl bei Zimmertemperatur wie unter Erwärmen sättigte. Im ersten Falle erhielt ich im Laufe eines Tages eine ziemliche Menge eines gelblichen, festen Körpers, der sich nach dem Abfiltrieren als derartig hygroskopisch erwies, daß er sofort völlig verschmierte. Das Filtrat davon gab nach dem Verdampfen des Äthers einen braunen Rückstand, der nach dem Umkristallisieren aus Toluol mit Hilfe von etwas Tierkohle einen gelblichweißen, stark zum Nießen

reizenden Körper darstellte. Das gleiche Produkt in etwas besserer, aber noch immer recht geringer Ausbeute wurde beim Arbeiten in der Wärme erhalten; die in Äther unlösliche stark hygroskopische Substanz wurde hierbei gar nicht oder nur in ganz geringem Maße beobachtet.

Der Körper besitzt seiner Analyse nach dieselbe Zusammensetzung wie das Hydroxamoxalsäureimidchlorid, unterscheidet sich von ihm aber im Schmelzpunkt (Schmelzpunkt des Hydroxamoxalsäureimidchlorids = 157°—158°; Schmelzpunkt des neuen Körpers = 173°—174°) und in der Löslichkeit. Dagegen stimmen die chemischen Reaktionen, soweit der Körper bisher untersucht werden konnte, mit denen eines Hydroxamoxalsäureimidchlorids so gut überein, daß ihm eine andere Formulierung nicht gut zugeschrieben werden kann.

Daß kein Nitrokörper vorlag, konnte durch das Ausbleiben der Nitrolsäurereaktion, sowie durch die Indifferenz gegenüber Diazoniumsalzen bewiesen werden. Eisenchlorid gab in der wäßrigen und alkoholischen Lösung eine braune Färbung, Kupfersulfat einen grünbraunen Niederschlag.

Beim Erwärmen mit Acetylchlorid entstand ein gleichfalls zum Nießen reizendes Acetylderivat, dessen wäßrige Lösung mit Eisenchlorid nur eine geringe braunrote Färbung zeigt, die beim Erwärmen zunimmt und offenbar auf hydrolytischer Spaltung des Acetylkörpers beruht.

Mit Anilin entstand unter Abspaltung von Chlorwasserstoff ein Produkt, das schon beim Kochen mit Wasser Carbylamingeruch entwickelt; außerdem konnte dabei mit Chlorkalk Abspaltung von Anilin nachgewiesen werden. Der Körper muß daher als Amidin angesprochen werden. Nach dem Erwärmen des Körpers mit verdünnter Salzsäure tritt kräftige Reduktion von alkalischem Quecksilberchlorid ein. Daß diese durch abgespaltenes Hydroxylamin verursacht wurde, ging aus folgendem hervor: Nach dem Kochen der Substanz mit verdünnter Salzsäure wurde die Lösung, die mit Eisenchlorid keine Färbung gab, mit Natriumacetat schwach essigsauer gemacht, mit einem Tropfen Benzoylchlorid bis zum Verschwinden des Chlorid-Geruches geschüttelt und mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt. Auf Zusatz von Eisenchlorid entstand nun eine schwach rotviolette Färbung, wodurch die Anwesenheit

von Benzhydroxamsäure, und damit auch von Hydroxylamin nachgewiesen war.[1])

Bei einem Versuch, aus dem Acetylprodukt durch Einwirkung von Anilin ein acetyliertes Amidin zu erhalten, trat durch die alkalische Wirkung des Anilins Verseifung und Bildung des nicht acetylierten Amidins ein.

Wie gesagt, sind alle diese Reaktionen nur vereinbar mit der Formel eines Hydroxamoxalsäure-imidchlorids, und ich will deshalb vorläufig zur Unterscheidung dieses als das α-Hydroxamoxalsäure-imidchlorid, das aus Methazonsäure erhaltene dagegen, das ja in direkter Beziehung zur β-Oxaminhydroxamsäure steht, als β-Hydroxamoxalsäure-imidchlorid bezeichnen. Es hat bisher noch nicht untersucht werden können, ob ein Zusammenhang zwischen dem α-Hydroxamoxalsäure-imidchlorid und der α-Oxaminhydroxamsäure besteht.

Dagegen scheint eine Beziehung zwischen dem α- und β-Hydroxamoxalsäure-imidchlorid vorzuliegen; die Phenylamidine beider, die sonst wesentlich verschieden sind, geben beim Versetzen mit verdünnter Schwefelsäure und Natriumnitrit einen intensiv gelben, Wolle anfärbenden Körper, der sich in Alkalien mit tiefvioletter Farbe löst. Die Natur dieses Körpers wurde noch nicht ermittelt.

Man hätte eigentlich erwarten sollen, daß sowohl bei der Einwirkung von Thionylchlorid wie von Chlorwasserstoff auf Methazonsäure ein Chlorid der Form

$$\begin{matrix} C(=NCl)(OH) \\ | \\ CCl=NH \end{matrix}$$

entstehen würde. Es ist ja nicht unmöglich, daß der aus Chlorwasserstoff und Methazonsäure in der Kälte entstehende, in Äther unlösliche, äußerst hygroskopische Körper ein solches Chlorid ist; mit Thionylchlorid entstand aber sicher keines, und dafür findet man eine Erklärung in der Tatsache, daß Benzhydroxamsäure mit Thionylchlorid in der Kälte selbst ohne Lösungsmittel überhaupt nicht reagiert.[2])

---

[1]) Ber. 32, 1805 (1899).

[2]) R. Marquis, Chem. Centralbl. 1907, I, S. 633.

Des weiteren wurde versucht, die Beckmannsche Umlagerung der Methazonsäure mit Hilfe von konzentrierter Schwefelsäure durchzuführen. Trägt man Methazonsäure nach und nach in konzentrierte Schwefelsäure ein, so tritt unter Selbsterwärmung klare Lösung ein. Durch Wasserkühlung sorgt man dafür, daß die Temperatur nicht über 30°—40° steigt. Gießt man nach einigem Stehen in Eiswasser, so scheidet sich ein weißer Körper aus, der durch rasches Umkristallisieren aus Wasser in Form schöner Kristalle vom Schmelzpunkt 168° erhalten werden kann. Analyse und Molekulargewicht stimmen auf die Formel $C_4H_4O_4N_4$, d. h. er ist entstanden aus zwei Molekülen Methazonsäure durch Abspaltung von zwei Molekülen Wasser.

Der Körper ist eine Säure; das geht daraus hervor, daß er sich in Alkalien und Ammoniak sehr leicht löst und beim Ansäuern unverändert wieder ausfällt. Sein Natriumsalz, das in fester, gelber Form erhalten werden kann, wenn man in seine alkoholische Lösung metallisches Natrium einträgt, entspricht der Formel $C_4H_2O_4N_4Na_2$, das Silbersalz, das man durch Einwirkung von Silbernitrat auf die wäßrige Lösung des durch Einleiten von Ammoniak in die ätherische Lösung der Säure erhaltenen Ammonsalzes bekommt, hat die Zusammensetzung $C_4H_3O_4N_4Ag$; demnach ist die Säure zweibasisch. Das Natriumsalz zeigt eine eigentümliche Erscheinung, indem es zuweilen beim Liegen auf Ton langsam seine gelbe Farbe verliert und farblos wird. In trockenem Zustande in die Flamme gebracht, explodiert das Salz ziemlich heftig. Beim Ansäuern seiner wäßrigen Lösung resultiert wieder die ursprüngliche Säure.

Beim Auflösen des Natriumsalzes in Natriumnitritlösung, vorsichtigen Ansäuern mit wenig verdünnter Schwefelsäure und Alkalischmachen mit verdünntem Natron resultiert eine intensiv rote Farbe. Wird die wäßrige Lösung des Natriumsalzes unter Kühlung mit einer Lösung von Phenyldiazoniumchlorid versetzt, so entsteht ein grünlichgelber Niederschlag, der alle Versuche, ihn durch Kristallisieren zu reinigen, in Folge einer allzugroßen Zersetzlichkeit vereitelte. Die Analyse des Rohproduktes stimmt daher naturgemäß nur schlecht auf die Formel eines entsprechenden Hydrazons, doch war aus den

Eigenschaften deutlich zu schließen, daß ein solches vorlag. In verdünnter Natronlauge trat Lösung mit rötlichgelber Farbe ein; beim Ansäuern fiel der Körper wieder aus. In konzentrierter Schwefelsäure löste er sich mit olivgrüner Farbe; Verdünnung mit Wasser bewirkte auch hier ein Wiederausfällen. Wolle wird von ihm aus wäßriger Lösung gelb angefärbt; in der Flamme verbrennt er sehr plötzlich, doch ohne Verpuffung.

Diese Reaktionen beweisen, daß in dem Körper $C_4H_4O_4N_4$ eine primäre Nitrogruppe noch vorhanden ist.

Wird eine wäßrige Lösung der freien Säure einige Zeit lang mit dem salzsauren Salz eines aromatischen, primären Amins erhitzt, so scheiden sich bald schön gefärbte, Wolle echt anfärbende, gut kristallisierende Körper aus, die der Analyse nach, wenigstens wenn ein Monamin vorlag, durch Zusammentritt je eines Moleküls Säure und Amin unter Austritt von drei Atomen Wasserstoff, einem Atom Sauerstoff und einem Atom Stickstoff entstanden sind. Ein Molekül eines Diamins ist dagegen imstande, zwei Moleküle Säure unter Austritt der doppelten Menge oben genannter Elemente zu bilden. Es entstand so mit Anilin, o-Toluidin oder Anthranilsäure ein gelber, mit p-Toluidin ein rotgelber, mit m-Phenylendiamin ein grüngelber und mit p-Phenylendiamin ein roter Körper. Alle diese Körper hatten noch sauren Charakter, wie ihre große Löslichkeit in Alkalien zeigte.

Der Austritt des Wasserstoffs, Sauerstoffs und Stickstoffs ist offenbar in Form von Hydroxylamin erfolgt. Dafür spricht auch, daß beim Erhitzen der Säure $C_4H_4O_4N_4$ mit verdünnter Salzsäure Hydroxylamin als Benzhydroxamsäure mit Hilfe von Benzoylchlorid nachgewiesen werden konnte, obwohl es nicht ausgeschlossen ist, daß die oben konstatierte primäre Nitrogruppe hierbei das Hydroxylamin geliefert hat. Die gefärbten Körper wären dann in Analogie zu stellen mit den aus Methazonsäure und primären Aminen[1]) entstandenen, d. h. sie wären als Schiffsche Körper aufzufassen, und es würde durch sie die Anwesenheit einer $-C{=}NOH$-Gruppe in der Säure $C_4H_4O_4N_4$ ziemlich sicher bewiesen.

---

[1]) Meister, Ber. 40, 3435 (1907).

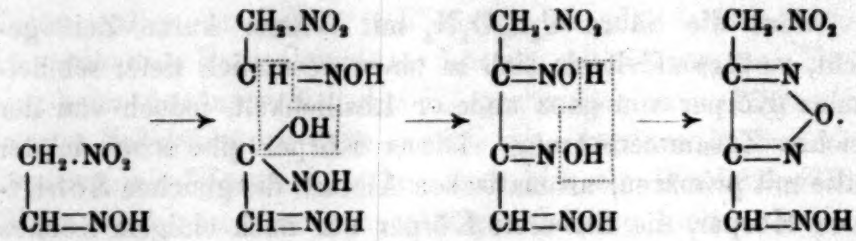
Wird die Säure $C_4H_4O_4N_4$ mit Wasser kurze Zeit gekocht, so verwandelt sie sich in einen wesentlich tiefer schmelzenden Körper von ganz anderer Löslichkeit, jedoch von der gleichen Zusammensetzung. Dieser Körper gibt schon in der Kälte mit primären, aromatischen Aminen die gleichen Schiffschen Körper, die der erste Körper nur nach einigem Kochen entstehen ließ; offenbar tritt dabei zunächst nur eine Umwandlung des ersten in den zweiten Körper und dann erst Bildung der Schiffschen Verbindungen ein. Bei weiterer Behandlung mit heißem Wasser spaltet der zweite Körper je ein Kohlenstoff-, Wasserstoff-, Sauerstoff- und Stickstoffatom ab, und lieferte ein Öl der Formel $C_3H_3O_3N_3$, das so labil ist, daß es nicht gereinigt werden und daß seine Zusammensetzung nur aus der Analyse des aus seinem Ammonsalz und Phenyldiazoniumchlorid erhaltenen Hydrazons ermittelt werden konnte.

Wie die Bildung eines alkalilöslichen Hydrazons beweist, liegt in der Verbindung $C_3H_3O_3N_3$ noch immer ein primärer Nitrokörper vor. Der zweite Körper der Formel $C_4H_4O_4N_4$ gab übrigens mit Phenyldiazoniumchlorid neben viel Schmieren das gleiche Hydrazon wie der Körper $C_3H_3O_3N_3$, indem offenbar die Verbindung $C_4H_4O_4N_4$ dabei die gleiche Zersetzung wie beim Kochen mit Wasser erleidet.

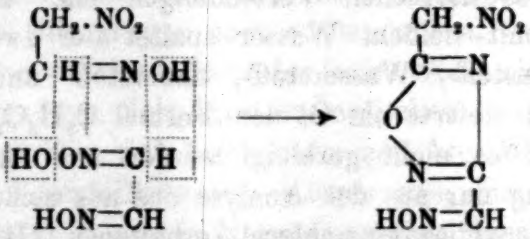
Die Untersuchungen über diese Körper sind noch nicht abgeschlossen, doch lassen sich aus den bisher ermittelten Reaktionen immerhin schon einige Schlüsse bezüglich ihrer Konstitution ziehen.

Ich halte die beiden Körper der Formel $C_4H_4O_4N_4$ für raumisomere Verbindungen. In ihnen ist eine $-CH_2NO_2$-Gruppe und eine $-C{=}NOH$-Gruppe nachgewiesen. Da sie entstanden sind aus zwei Molekülen Methazonsäure unter Abspaltung von zwei Molekeln Wasser, scheinen mir für sie nur folgende zwei Möglichkeiten in Betracht zu kommen:

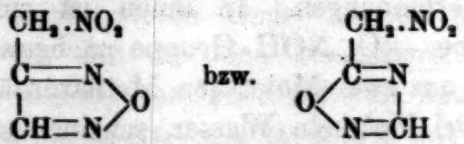
I. Die primäre Nitrogruppe eines Moleküls Methazonsäure lagert sich unter dem Einfluß der konzentrierten Schwefelsäure zu einer Hydroxamsäuregruppe um; diese reagiert mit einem zweiten Molekül Methazonsäure unter Bildung eines Dioxims, das durch weitere Wasserabspaltung ein Furazanderivat liefert:



II. Eins der beiden Methazonsäuremoleküle reagiert in der Isonitroform und es entsteht so das Derivat eines Azoxims:



Nach der ersten Auffassung wäre der Körper anzusprechen als ein Nitrooximidodimethylfurazan, nach der zweiten als Nitrooximidodiäthenylazoxim. Mit beiden Auffassungen vertrügen sich die erwähnten Reaktionen. Doch halte ich die erste Formulierung für die wahrscheinlichere, da eine Reaktion der Methazonsäure in der Isonitroform bei Gegenwart von Schwefelsäure wohl kaum anzunehmen ist. Die Möglichkeit einer Raumisomerie liegt, da die Körper Oxime sind, vor; welche Form dem ersten und welche dem zweiten Körper entspricht, dafür sind vorläufig Anhaltspunkte nicht vorhanden. Auch die Bildung Schiffscher Körper, sowie deren sauerer Charakter (Anwesenheit der primären Nitrogruppe) wird durch beide Formeln erklärt. Das Öl der Formel $C_3H_3O_3N_3$ wird wahrscheinlich die Konstitution

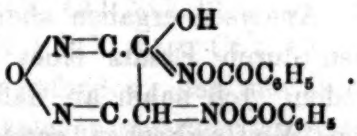


besitzen; in welcher Weise bei seiner Bildung die Atome C, H, O und N dabei abgespaltet wurden, ob in Form von Cyansäure oder ob durch Verseifung des durch Umlagerung entstandenen Amids zur Säure und Abspaltung von Kohlendioxyd, ist ohne weiteres nicht zu entscheiden.

Eine Tatsache scheint auf den ersten Blick diesen For-

meln zu widersprechen. Der erste, direkt aus Methazonsäure und Schwefelsäure erhaltene Körper gibt mit Benzoylchlorid nicht, wie man erwarten sollte, ein Mono-, sondern ein Dibenzoylprodukt der Formel $C_4H_2N_4O_4(COC_6H_5)_2$.

In Hinblick darauf aber, daß auch sonst primäre Nitrokörper beim Behandeln mit Säurechloriden durch Umlagerung in acylierte Hydroxamsäuren übergehen[1]), verliert die Erscheinung ihre Merkwürdigkeit, und der Körper ist bei der Auffassung des Ausgangsproduktes als Nitrooximidodimethylfurazan anzusprechen als Oximidodimethylfurazanhydroxamsäuredibenzoat von der Formel:



Da die Konstitution dieser Methazonsäurekondensationsprodukte noch nicht einwandfrei feststeht, bezeichne ich vorläufig den aus Methazonsäure und Schwefelsäure erhaltenen Körper als α-Methazonsäureanhydrid, das daraus durch Kochen mit Wasser erhaltene Produkt als β-Methazonsäureanhydrid.

Die Beständigkeit des Hydroxamoxalsäureimidchlorids gegen Wasser hatte in mir die Hoffnung erweckt, aus anderen negativ substituierten Amiden zu ähnlich beständigen Imidchloriden zu kommen. Als einfachsten Analogiefall hätte ich gern das Phenylnitroacetimidchlorid dargestellt. Doch gelang die Darstellung des dafür nötigen Phenylnitroacetamids, wie ich an anderen Orten gezeigt habe[2]), auf keine Weise.

Ich ging nun zu halogensubstituierten Nitroacetamiden über und prüfte ihr Verhalten gegenüber Thionylchlorid. Dibromnitroacetamid war bekannt; Ratz[3]) hatte es aus Nitroacetamidammoniak und Brom erhalten. Ich stellte in analoger Weise durch Einleiten von Chlor in eine wäßrige Lösung von Nitroacetamidammoniak Dichlornitroacetamid her. Beide traten jedoch mit Thionylchlorid nicht in Reaktion. Ich ging infolgedessen zu einem stärkeren Chlorierungsmittel,

[1]) Jones, Amer. Journ. 20, 1 (1898).
[2]) Steinkopf u. Benedek, Ber. 41, 3595 (1908).
[3]) Ratz, Monatsh. f. Chem. 25, 723 (1904).

dem Phosphorpentachlorid über und unterwarf zunächst Dichlor- und Dibromnitroacetamid, als nächste Analogen des Nitroacetamids, seiner Einwirkung. Es trat auch Reaktion unter Salzsäureentwicklung und Bildung eines in Ligroin löslichen Produktes ein; bis zum nächsten Tage hatten sich aus der Lösung sehr schöne, weiße Nadeln ausgeschieden. Ihre nähere Untersuchung ergab, daß sie chlor- und phospharhaltig waren. Ich dachte natürlich zunächst daran, daß es Körper wären, analog den von Wallach[1]) aus Di- und Trichloracetamid und Phosphorpentachlorid erhaltenen, wonach sie die Formeln $C(NO_2)Br_2.CCl:N.POCl_2$ bzw. $C(NO_2)Cl_2.CCl:NPOCl_2$ hätten haben müssen. Die Analysen ergaben aber Körper, die sich von den vorstehenden durch Ersatz eines Chloratoms durch Hydroxyl unterschieden. Ich nahm an, daß auch hier primär Körper, analog den Wallachschen entstanden, diese aber durch Luftfeuchtigkeit in die neuen verwandelt wären. In der Tat ließen sich bei Abschluß von Luftfeuchtigkeit die oben formulierten Körper herstellen, die dann durch Luftfeuchtigkeit unter Salzsäureentwicklung in die hydroxylhaltigen übergingen. Ich vermutete, daß auch bei den von Wallach aus Di- und Trichloracetamid erhaltenen Verbindungen durch Luftfeuchtigkeit die Überführung in die entsprechenden hydroxylhaltigen gelänge; darauf deutete schon eine Bemerkung Wallachs, daß beim Umkristallisieren auch aus indifferenten Lösungsmitteln der Schmelzpunkt dieser Verbindungen stark erhöht werde. Der Versuch bestätigte meine Annahme. Die Wallachschen Körper und die von mir erhaltenen waren also prinzipiell identisch. Eine Untersuchung der Körper schien mir lohnend, da die Angaben Wallachs über diese phosphorhaltigen Körper nur sehr gering sind.

In seiner ausgezeichneten Arbeit über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Säureamide legte O. Wallach[2]) fest, daß dabei zunächst das Sauerstoffatom des Amids durch zwei Atome Chlor ersetzt werde unter Bildung von Amidchloriden, die, sehr unbeständig, leicht ein Molekül Chlorwasserstoff unter Bildung von Imidchloriden abgeben, die dann ihrerseits leicht

---

[1]) Wallach, Ann. Chem. 184, 26, 30 (1877).
[2]) Wallach, a. a. O.

unter weiterer Abgabe von Chlorwasserstoff in Nitrile übergehen, entsprechend folgenden Gleichungen:

$$R.CO.NH_2 + PCl_5 = R.CCl_2.NH_2 + POCl_3;$$
$$R.CCl_2.NH_2 = R.CCl:NH + HCl;$$
$$R.CCl:NH = R.CN + HCl.$$

Aber beim Mono-, Di- und Trichloracetamid erhielt er phosphorhaltige Körper; der vom Chloracetamid erhaltene war flüssig und wurde nicht analysiert. Die von Di- und Trichloracetamid erhaltenen dagegen waren kristallisierte Substanzen, sehr empfindlich gegen Luftfeuchtigkeit, deren Analyse Wallach zur Aufstellung zweier möglichen Formeln führte, nämlich entweder $CHCl_2.CO.NCl.PCl_2$ bzw. $CCl_3.CO.NCl.PCl_2$ oder $CHCl_2.CCl:N.POCl_2$ bzw. $CCl_3.CCl:N.POCl_2$.

Ich habe nun gefunden, daß die Bildung analoger Verbindungen allen α-halogensubstituierten Amiden gemeinsam ist. Diese Körper zeigen relativ tiefe Schmelzpunkte, so daß die monohalogenierten Flüssigkeiten, die di- und trihalogenierten ziemlich tief schmelzende, feste Körper sind. Sie alle enthalten drei verschieden fest gebundene Arten von Halogenatomen. Durch Luftfeuchtigkeit wird zunächst ein Chloratom gegen Hydroxyl ausgetauscht; bei weiterer Einwirkung von Wasser werden mit dem Phosphor zwei weitere Chloratome abgespalten; die übrigen Halogene, seien es nun Chlor- oder Bromatome, zeigen eine weit festere Bindung und werden erst durch stärkere Eingriffe, z. B. nach Carius, entfernt. Es ist klar, daß diese letzteren die im ursprünglichen Amid enthaltenen sind. Festzustellen wäre also noch, welches das am lockersten gebundene, leicht durch Luftfeuchtigkeit entfernbare Chloratom ist. Legen wir die erste Wallachsche Formel zugrunde, so würde sich die Einwirkung von Feuchtigkeit in folgender Weise vollziehen müssen:

$$CHCl_2.CO.NCl.PCl_2 + H_2O = CHCl_2.CO.N(OH).PCl_2 + HCl, \quad (1)$$

da wohl nicht anzunehmen wäre, daß eines der mit dem Phosphor verbundenen Chloratome eine Sonderstellung einnähme. Bei Anwendung der zweiten Wallachschen Formel würde die Wassereinwirkung folgendermaßen verlaufen:

$$CHCl_2.CCl:N.POCl_2 + H_2O = CHCl_2.C(OH):N.POCl_2 + HCl; \quad (2)$$

das entstehende Produkt wäre als tautomeres Säureamidderivat aufzufassen, dessen Umlagerung in die Formel $CHCl_2.CO.NH$

.$POCl_2$ man aus Analogie mit den Säureamiden wohl annehmen könnte. Eine Abspaltung des Phosphors durch Wasser in Form von Phosphorsäure, wie sie in der Tat stattfindet, wäre natürlich, während sie bei dem nach der ersten Gleichung entstandenen Körper, den man den N-Chlorphosphinen von Michaelis[1]) zur Seite stellen könnte, wohl, wie Wallach[2]) gezeigt hat, denkbar, aber doch kaum wahrscheinlich wäre. Es würde hier vermutlich phosphorige Säure gebildet werden, wie es bei den N-Chlorphosphinen tatsächlich geschieht. Auch Analogiegründe mit der Bildung von Amid- und Imidchloriden aus Sääreamid + Phosphorpentachlorid sprechen, wie auch Wallach annimmt, für die zweite Formulierung. Die Entstehung der Körper wäre dann so zu veranschaulichen:

$$CCl_3.CO.NH_2 + PCl_5 = CCl_3.CCl_2.NH_2 + POCl_3,$$
$$CCl_3.CCl_2.NH_2 = CCl_3.CCl:NH + HCl,$$
$$CCl_3.CCl:NH + POCl_3 = CCl_3.CCl:N.POCl_2 + HCl,$$

wobei natürlich unentschieden bleibt, ob erst die Bildung des Imidchlorids aus dem Amidchlorid und dann die Einwirkung von Phosphoroxychlorid erfolgt, oder ob das umgekehrte der Fall ist.

Die Einwirkung von Wasser auf diese Körper entspräche dann folgenden Gleichungen:

$$CCl_3.CCl:N.POCl_2 + H_2O = CCl_3.C(OH):N.POCl_2$$
$$(\text{bzw. } CCl_3.CO.NH.POCl_2) + HCl,$$
$$CCl_3.CO.NH.POCl_2 + 3H_2O = CCl_3.CO.NH_2 + 2HCl + H_3PO_4;$$

wobei vielleicht intermediär die Bildung der Säure $CCl_3.CO.NH.PO(OH)_2$ angenommen werden kann, die aber nicht isolierbar ist, sondern sofort in das betreffende Amid und Phosphorsäure zerfällt.

Diese eben formulierte Säure wäre theoretisch als Muttersubstanz der im folgenden beschriebenen Körper anzusehen. Man kann sie auffassen sowohl als eine Phosphorsäure, in der eine Hydroxylgruppe durch den Rest des Säureamids ersetzt ist, als auch als eine phosphorige Säure $HPO(OH)_2$, in der das Wasserstoffatom durch den Amidrest substituiert ist. Zweifellos wäre es der Entstehung der Körper aus Phosphorpentachlorid und der Spaltung in Phosphorsäure nach logisch rich-

[1]) Michaelis, Ann. Chem. 326, 129 ff. (1903).
[2]) Wallach, a. a. O.

tiger, sie als Phosphorsäurederivate aufzufassen und so zu benennen; ich halte es aber, obwohl ich mir sehr wohl bewußt bin, daß man Körper nicht nach ihrer äußeren Formulierung, sondern nach ihrem genetischen Zusammenhang und ihren chemischen Reaktionen benennen soll, doch für zweckmäßiger, ihre Nomenklatur von der phosphorischen Säure abzuleiten, da dieselbe sonst in Konflikt gerät mit Körpern mit der Gruppe $-O.PO(OH)_2$, die von G. Jacobsen[1]) hergestellt sind und in der Tat als Phosphorsäurederivate aufgefaßt werden müssen. Ich bezeichne also z. B. den hypothetischen Körper $CCl_3.CO.NH.PO(OH)_2$ als Trichloracetamidphosphorigsäure. Dann ist zu bezeichnen $CCl_3.CO.NH.POCl_2$ als Trichloracetamidphosphorigsäuredichlorid, $CCl_3.CCl:N.POCl_2$ als Trichloracetimidchloridphosphorigsäuredichlorid und $CCl_3.CO.NH.PO(NH.C_6H_5)_2$ als Trichloracetamidphosphorigsäuredianilid.

Theoretisch lassen sich nun von der als Muttersubstanz bezeichneten Verbindung einerseits alle die Körper ableiten, die man von Säureamiden, andererseits alle die, die man von der phosphorigen Säure derivieren kann. Zu den ersteren gehören Amidchloride, Imidchloride, Amidine und Imidoäther, zu den letzteren Säurechloride, Ester urd Hydrazide. Herzustellen waren von den ersteren außer den Amidderivaten selbst nur die Imidchloridderivate, von den letzteren dagegen alle genannten. Daß Amidchloridderivate nicht zu gewinnen waren, ist bei der Zersetzlichkeit dieser Körper nicht verwunderlich. Wohl aber hätte man Derivate der Amidine und Imidoäther erwarten dürfen, z. B. nach folgenden Formulierungen:

$$CCl_3.CCl:N.POCl_2 + 3C_6H_5.NH_2 = CCl_3.C\begin{cases} NH.C_6H_5 \\ N.PO(NHC_6H_5)_2 \end{cases} + 3HCl$$

Trichloracetphenylamidinphosphorigsäuredianilid;

$$\text{bzw. } CCl_3CCl:NPOCl_2 + 3C_2H_5OH = CCl_3C\begin{cases} OC_2H_5 \\ NPO(OC_2H_5)_2 \end{cases} + 3HCl$$

Trichloracetimidoäthylätherphosphorigsäurediäthylester.

---

[1]) Ber. 8, 1519 (1875).

Im ersten Falle scheint das gewünschte Amidin zuweilen entstanden zu sein. Es war aber vom mit entstehenden Anilinchlorhydrat nicht zu trennen, da es sich in den Lösungsmitteln, in denen es sich löste, auch zersetzte zu Trichloracetamidphosphorigsäuredianilid, $CCl_3.CO.NH.PO(NH.C_6H_5)_2$, und Anilin. Im zweiten Falle hätte zunächst das salzsaure Salz des Imidoäthers entstehen müssen. In Wirklichkeit entstand aber Trichloracetamidphosphorigsäurediäthylester, indem sich das Chlorhydrat des Imidoäthers wahrscheinlich ebenso in das Amidderivat und Chloräthyl spaltete, wie beim Trichloracetimidomethylätherchlorhydrat[1]), eine Erscheinung, die bei nicht halogenierten Imidoäthern erst bei höherer Temperatur eintritt. Übrigens trat bei den mit Trichloracetimidchloridphosphorigsäuredichlorid ausgeführten Versuchen stets der charakteristische Geruch des Trichloracetimidomethyläthers auf. Der Äther war jedoch in zu kleiner Menge vorhanden, um isoliert werden zu können. Seine Entstehung verdankt er vielleicht einer Spaltung des primär gebildeten Trichloracetimidomethylätherphosphorigsäuredimethylesters durch Methylalkohol in Trichloracetimidomethyläther und Phosphorsäureester:

$$CCl_3.C\begin{matrix}OCH_3\\ \diagup\\ \diagdown\\ N.PO(OCH_3)_2\end{matrix} + CH_3OH = CCl_3.C\begin{matrix}OCH_3\\ \diagup\\ \diagdown\\ NH\end{matrix} + PO(OCH_3)_3.$$

Imidchloridderivate sind diejenigen, die bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf halogenierte Amide primär entstehen. Das dreifach chlorierte zeigt gegen Temperaturerhöhung eine solche Beständigkeit, daß es im Vakuum unzersetzt destilliert werden kann[2]), während alle übrigen sich dabei zersetzen. Die monohalogenierten, sowie das Chlorbromacetimidchloridphosphorigsäuredichlorid sind Flüssigkeiten, die übrigen feste, kristallinische Substanzen. Wie freie Imidchloride sind sie gegen Feuchtigkeit ungemein empfindlich, indem sie unter Chlorwasserstoffentwicklung in Säureamidderivate übergehen. Ihr Schmelzpunkt liegt beträchtlich tiefer als der der Amidderivate.

Die Säureamidderivate, die zugleich Abkömmlinge des Phosphorigsäuredichlorids sind, zeigen gegenüber Luftfeuchtig-

[1]) Vergl. S. 112.

[2]) Wallach, Ann. Chem. 484, 27 (1877).

keit eine größere Beständigkeit, werden jedoch unter Wasser oder durch längeres Liegen an der Luft weiter zersetzt zu Säureamiden, Phosphorsäure und Chlorwasserstoff. Bei den Abkömmlingen des Bromacetamids, Phenylbromacetamids und Chlorbromacetamids ist diese Zersetzlichkeit so groß, daß die entsprechenden Amidderivate gar nicht erhalten werden konnten. Die übrigen lassen sich durch vorsichtiges Umkristallisieren reinigen. Vor Feuchtigkeit geschützt, halten sie sich monatelang.

Durch Einwirkung von Alkohol oder Alkoholaten erhält man daraus Ester, z. B.

$$CCl_3.CONH.POCl_2 + 2\,NaOC_2H_5 = CCl_3.CONH.PO(OC_2H_5)_2 + 2\,NaCl,$$

Trichloracetamidphosphorigsäurediäthylester.

die auch, wie schon oben erwähnt, aus den Imidchloridderivaten und Alkohol entstehen. Diese Ester lassen sich merkwürdigerweise fast sämtlich durch vorsichtiges Umkristallisieren aus heißem Wasser reinigen; bei längerem Kochen damit werden sie natürlich zersetzt. In verdünnten Alkalien, Ammoniak oder Barytwasser sind sie leicht löslich unter Salzbildung. Durch Verdunsten der Lösung können die Salze in reiner Form gewonnen werden. Man kann sogar teilweise die Lösungen der Ester mit n/10-Alkali titrieren. Der saure Charakter beruht offenbar wie bei den Säureamiden auf tautomerer Umlagerung in die acide Form:

$$CHlg_3.CO.NH.(PO(OC_2H_5)_2 \longrightarrow CHlg_3.C(OH):N.PO(OC_2H_5)_2.$$

Aus den alkalischen Lösungen fallen die Ester durch Säuren wieder aus. Die Salze geben mit Platinchlorid gelbe, kristallinische Niederschläge.

Bei der Einwirkung von Methyl- oder Äthylalkohol oder Alkoholat auf Tribromacetamidphosphorigsäuredichlorid tritt außer der normalen Esterbildung noch ein Ersatz eines Bromatoms durch den Methoxyl- bzw. Äthoxylrest ein, so daß Dibrommethoxyl- bzw. Dibromäthoxylacetamidphosphorigsäuredimethyl- bzw. -diäthylester entstehen:

$$CBr_3.CONH.POCl_2 + 3\,NaOCH_3 =$$
$$CBr_2(OCH_3)CONH.PO(OCH_3)_2 + NaBr + 2\,NaCl.$$
$$\text{bzw. } CBr_3.CONH.POCl_2 + 3\,NaOC_2H_5 =$$
$$CBr_2(OC_2H_5)CONH.PO(OC_2H_5)_2 + NaBr + 2\,NaCl.$$

Es sind dies beständige, aus Wasser kristallisierbare Substanzen; besonders das Äthylderivat konnte in prachtvollen, langen, farblosen Nadeln erhalten werden.

Weder durch Einwirkung von Wasser auf die Chloride, noch durch Verseifung der Ester war es möglich, die dazugehörenden Säuren herzustellen, während dies sowohl G. Jacobsen[1]) mit seinen Phosphorsäurechloriden wie auch Michaelis[2]) bei den N-Oxychlorphosphinen gelang. Bei den letzteren sind die entsprechenden Phosphinsäuren übrigens auch nur beständig in Gegenwart von Halogenatomen; so ist z. B. die Säure $C_6H_5NH.PO(OH)_2$ unbeständig, während die Säure $p\text{-}C_6H_4Cl.NH.PO(OH)_2$ ein fester, gut kristallisierender Körper ist.

Mit Anilin gibt die ätherische Lösung der Säureamidphosphorigsäuredichloride neben Anilinchlorhydrat Dianilide der Form $CHlg_3.CO.NH.PO.(NHC_6H_5)_2$, die durch Behandeln mit Wasser, in dem sie unlöslich sind, leicht von salzsaurem Anilin getrennt werden können. Diese Körper entstehen auch, wie schon gesagt, bei der Einwirkung von Anilin auf die Imidchloridphosphorigsäuredichloride, wahrscheinlich über die entsprechenden Amidinderivate. Es sind gut kristallisierende, hoch schmelzende Körper; wie die Ester haben sie in ihrer tautomeren Form sauren Charakter, so daß sie in verdünnten Alkalien leicht löslich sind und mit Säuren unverändert wieder ausfallen.

Ganz analog entstehen mit Phenylhydrazin Phenylhydrazide, ebenfalls hoch schmelzende, gut kristallisierende Körper, die sich gegen Alkalien wie die Ester und Anilide verhalten.

Außer Derivaten des Acetamids selbst wurden bisher Phenylbromacetamid, Diphenylchloracetamid und α-Dichlorpropionamid zur Untersuchung herangezogen. Es soll später geprüft werden, ob auch β-halogenierte Säureamide mit Phosphorpentachlorid in gleicher Weise reagieren, oder ob man im Phosphorpentachlorid ein Mittel hat, um α- und β-halogenierte Amide zu unterscheiden.

---

[1]) Jacobsen, a. a. O.

[2]) Michaelis, Ann. Chem. 326, 144 (1903).

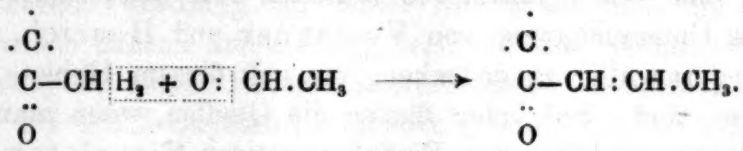
Die in vorliegender Arbeit beschriebenen Untersuchungen sollen dazu dienen, unsere Kenntnisse von dem Einfluß negativer Atome und Atomgruppen zu ergänzen und zu vermehren. Über den Einfluß, den negative Gruppen auszuüben vermögen, liegen eine große Anzahl von Arbeiten vor. Ich erinnere nur an die Untersuchungen von Vorländer und Henrich, ohne der anderen aller zu gedenken, die auf diesem Gebiete tätig gewesen sind. Spärlicher fließen die Quellen, wenn man sich orientieren will über den Einfluß negativer Einzelatome.

Henrich[1]) hat schon im Jahre 1899 darauf hingewiesen, daß die Vorbedingung eines negativen Charakters einer Gruppe in dem Vorhandensein von doppelten oder dreifachen Bindungen besteht. Er sagt: „Je mehr Valenzen die Atome untereinander sättigen, desto stärker negativ ist die entstehende Atomgruppe". Der negative Charakter einer Gruppe hängt also aufs innigste zusammen mit seinem ungesättigten Charakter, und hier finden wir einen Zusammenhang zwischen den negativen Gruppen und den negativen Atomen. Auch für sie ist Vorbedingung ein möglichst ungesättigter Zustand; nur solche Elemente können ihrer Wirkungsweise nach als negative bezeichnet werden, die in wechselnder Valenz auftreten können und sich nicht mit ihrer höchsten Valenzzahl gebunden haben. Typisch negative Elemente sind die mit einer Valenz gebundenen Halogene, offenbar weil sie infolge der Möglichkeit, auch als höherwertige Elemente zu fungieren, sich in einem ungesättigten Zustande befinden.

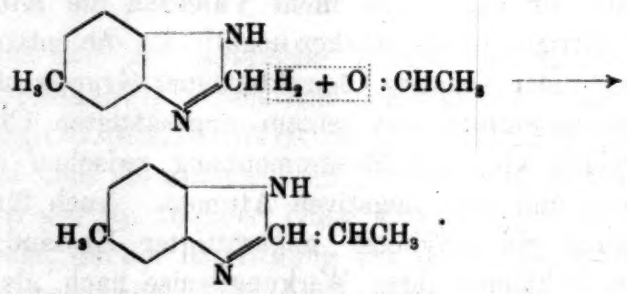
Negative Atome oder Atomgruppen können in zweierlei Weise wirken: sie können die Reaktionsfähigkeit anderer Atome oder Radikale erhöhen oder herabsetzen. Bestimmte Regeln, wann das eine und wann das andere geschieht, lassen sich zurzeit kaum aufstellen. Im allgemeinen werden Wasserstoffatome durch negative Einflüsse in ihrer Reaktionsfähigkeit bestärkt. Eine der ersten Beobachtungen dieser Art war die von Victor Meyer entdeckte Ersetzbarkeit eines Wasserstoffatoms der Nitroparaffine durch Metalle. Heute kennen wir eine große Anzahl derartiger Reaktionen; ich erinnere nur an den Diazoessigester. Auf Rechnung des ungesättigten, d. h.

[1]) Henrich, Ber. 32, 673 (1899).

negativen Charakters der Ketongruppe ist auch die Reaktionsfähigkeit der Methylgruppe in Körpern, die die Gruppe $-CO.CH_3$ enthalten, zurückzuführen, die sich in der leichten Kondensation solcher Körper mit Aldehyden äußert:



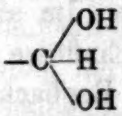
Ebenso wie die Ketongruppe wirkt die Gruppe C=N negativ: auch das α-m-Dimethylbenzimidazol[1]) verbindet sich leicht unter Wasseraustritt mit Aldehyden



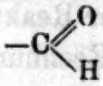
Die im Benzolkern befindliche Methylgruppe, die dem negativen Einfluß der Karbimgruppe nicht mehr unterworfen ist, reagiert mit Aldehyd nicht.

So ließen sich leicht noch eine Menge von Beispielen für die unter dem Einfluß negativer Atome oder Gruppen vermehrte Reaktionsfähigkeit aufzählen.

Das bekannteste Beispiel für durch negative Atome hervorgebrachte Verzögerung von Reaktionsfähigkeit ist wohl das Choralhydrat; während im allgemeinen die Gruppierung



sehr leicht unter Wasserabgabe in die Form



[1]) Bamberger u. Berlé, Ann. Chem. 273, 277 (1893).

übergeht, wirken hier die Chloratome derart stabilisierend, daß die Hydratform durchaus beständig geworden ist.

Auch aus meinen Versuchen geht eine derartige doppelte Wirkung der negativen Atome und Gruppen hervor, ich will aus meinen Beobachtungen nur einige wenige herausgreifen:

Daß die Wasserstoffatome des Nitroacetonitrils so reaktionsfähig sind, daß sie sich leicht gegen Chlor oder Brom austauschen lassen, wäre in Analogie mit der Bromierbarkeit des Nitromethans zu stellen; während aber aus diesem bei der Bromierung ein Monobromnitromethan erhalten wird, bekommt man aus Nitroacetonitril, offenbar durch den verstärkten Einfluß zweier negativen Gruppen, stets Dichlor- bzw. Dibromnitroacetonitril. Eine weitere Art einer vergrößerten Reaktionsfähigkeit liegt in der leichten Additionsfähigkeit der Cyangruppe, und zwar nicht nur beim Nitroacetonitril, sondern auch bei den halogenierten Nitrilen. Sie äußert sich in der ungemein raschen Bildung des Trichloracetimidomethyläthers durch direkte Addition von Alkohol an Nitril. Und schließlich beruht doch die Unbeständigkeit des Trichlor- und Nitroacetimidomethylätherchlorhydrats auch auf einer vermehrten Reaktionsfähigkeit, indem der sonst erst bei höherer Temperatur verlaufende Prozeß der Bildung von Amid und Chlormethyl unter dem Einfluß der negativen Atome schon bei gewöhnlicher Temperatur eintritt.

Daß andererseits der negative Charakter einer Verbindung eine Schwächung der Reaktionsfähigkeit und damit eine größere Beständigkeit gewisser Gruppen hervorzubringen vermag, dafür spricht die schwere Verseifbarkeit des Phenylnitro- bzw. Nitroacetonitrils, die Beständigkeit der nitrierten und halogenierten Amidoxime gegen Wasser und besonders die Wasserbeständigkeit des β-Hydroxamoxalsäureimidchlorids.

Allgemeine Regeln über die Wirkungsweise negativer Substituenten kann man jedoch, wie schon gesagt, noch nicht aufstellen.

(Schluß folgt.)

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Würzburg.

I. Einwirkung von Dinitrophenylpyridinchlorid auf merkurierte Amine;

von

Fritz Reitzenstein und **Georg Stamm.**

Merkurierte Fluoresceine zeigen, wie H. Pauly und V. Trautmann[1]) fanden, eine ähnliche Vertiefung der Nuance, wie sie bei der Substitution von Kernwasserstoffen in den Fluoresceinen durch Halogene erreicht wird.

Die glatte Einwirkung von Dinitrophenylpyridinchlorid auf primäre Amine[2]) legte den Gedanken nahe, merkurierte Amine zur Verwendung zu bringen, um bei den entstehenden Verbindungen den Einfluß zu prüfen, welchen das eintretende Quecksilber auf den Farbcharakter äußert.

Es wurden zunächst mit Dinitrophenylpyridinchlorid in Reaktion gebracht:

1. p-Aminophenylquecksilberacetat:

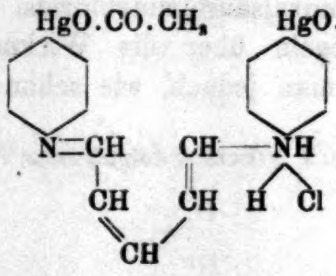
$$NH_2.C_6H_4.HgO.CO.OH_3.$$

2. p-Aminophenylquecksilberchlorid: $NH_2.C_6H_4.HgCl$.

Beide reagieren sofort unter Farbänderung mit Dinitrophenylpyridinchlorid, und zwar sind die in der Kälte und die in der Wärme erhaltenen Endprodukte verschieden.

Wirken p-Aminophenylquecksilberacetat und Dinitrophenylpyridinchlorid in acetonischer Lösung in der Kälte aufeinander ein, so entsteht:

I.



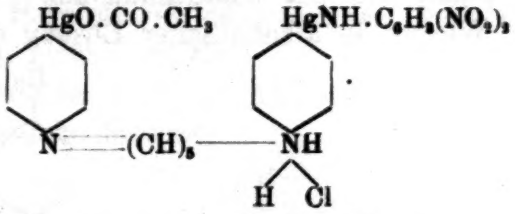
[1]) H. Pauly u. V. Traumann, D.R.P. 201903.

[2]) Zincke, Ann. Chem. 333, 313.

neben Dinitranilin in vollständiger Analogie mit dem von Zincke für Anilin geklärten Vorgang.

In der Wärme, in alkoholischer Lösung, bleibt die Reaktion bei obigen Produkten nicht stehen, sondern führt zu einer Verbindung, die den doppelten Stickstoffgehalt von dem in der Kälte erzeugten Körper aufweist. Dieser auffallende Befund ließ vermuten, daß das als Nebenprodukt entstehende Dinitranilin auf das primär erzeugte Produkt (I.) unter Eliminierung eines Acetylrestes einwirkte:

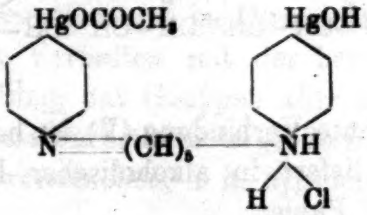
II.



Diese Erklärung gewinnt schon deshalb an Wahrscheinlichkeit, weil bei dem Vorgang im Gegensatz zu den sonst bei derartigen Reaktionen fast quantitativen Ausbeuten an Dinitranilin nur eine geringe Menge dieses Körpers erhalten wurde. Die Analysenresultate bestätigten die gehegte Vermutung.

Als Nebenprodukt schied sich aus dem alkoholischen Filtrat der in der Hauptmenge erzeugten braunen Kristalle, nach Entfernung des Dinitranilins, durch Fällen mit Wasser ein gelber Körper aus, der im Stickstoffgehalt dem braunen kristallinischen Körper nahe kam, der auf kaltem Weg gewonnen wurde. Dieser gelbe Körper war quecksilberhaltig; leider waren die entstandenen Mengen so gering, daß keine vollständige Analyse durchgeführt werden konnte.

In Anbetracht einer aus p-Aminophenylquecksilberchlorid erhaltenen und analysierten Verbindung (s. w. u. IV.), dürfen wir das vorliegende Produkt als:



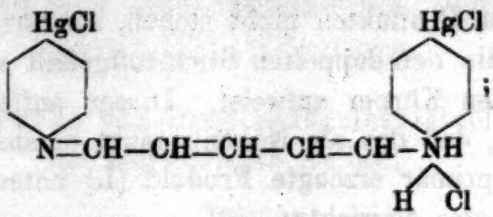
ansprechen.

Die Einwirkung von Dinitrophenylpyridinchlorid auf p-

Aminophenylquecksilberchlorid führt in der Kälte und in der Wärme gleichfalls zu verschiedenen Verbindungen.

In der Kälte, in acetonischer Lösung entsteht:

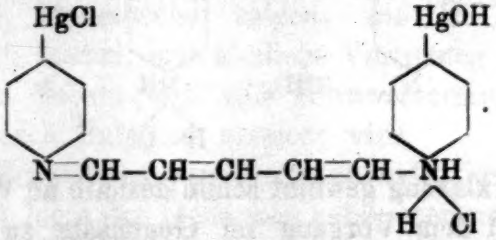
(III)



als Nebenprodukt tritt nur Dinitranilin auf.

In der Wärme, in alkoholischer Lösung entsteht:

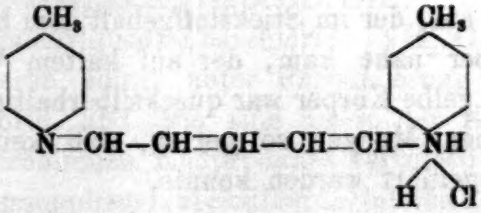
(IV)



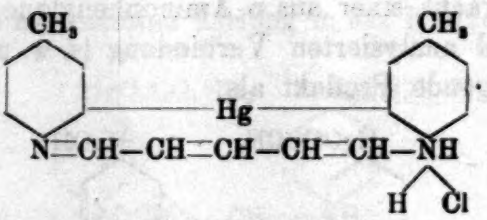
Die auf diese Weise erhaltenen quecksilberhaltigen Amine sind in den meisten Lösungsmitteln nicht mehr löslich und deshalb zu Färbevergleichen mit den ursprünglichen, unmerkurierten Produkten nicht verwertbar.

Dagegen gelang die Vergleichung der Nuance zwischen folgenden beiden Verbindungen:

(V)



und (VI)



Die ersterwähnte Verbindung (V) ist bereits von Zincke[1]) beschrieben; sie liefert in alkoholischer Lösung einen rosafarbenen Ton auf Papier.

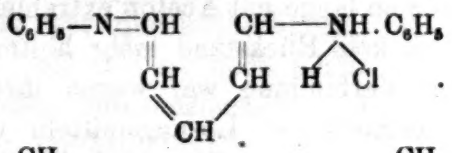
[1]) Zincke, Ann. Chem. 333, 328.

Die zweite stellten wir neu dar durch Kondensation des von Pesci[1]) beschriebenen 3-Quecksilberparatoluidins mit Dinitrophenylpyridinchlorid. Da das Kondensationsprodukt in Alkohol unlöslich ist, wurde bei den vergleichenden, quantitativen Färbeproben auf Papier Chloroform als Lösungsmittel angewendet. Die quantitative Vergleichsfärbung bewies, daß durch den Eintritt von Quecksilber in das Aminomolekül die Nuance vertieft wird, im vorliegenden Falle von rosa zu braun.

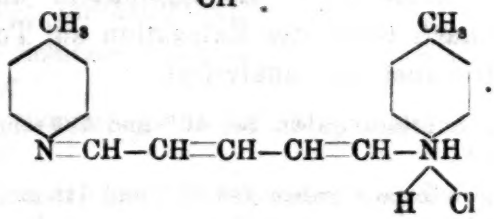
Versuche, Kondensationsprodukte von Tetramethyldiamidobenzhydrol mit Paratoluidin oder anderen Aminen[2]) zu merkurieren, führten nicht zum Ziel.

Schließlich wurden noch die Absorptionsspektren folgender drei Verbindungen beobachtet:

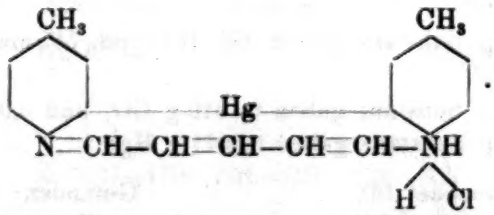
(VII)



(VIII)



(IX)



Bei den Zinckeschen Körpern (Dianilid und p-Ditoluidid, VII. und VIII.) traten einfache Absorptionsstreifen auf, die im gelben und grünen Teil des Spektrums lagen. Bei der neudargestellten, merkurierten Verbindung (IX.) war der Anfang einer schwachen Absorption erst im Ultraviolett zu beobachten. Es deckt sich dieses Verhalten mit der bereits von Nietzki gemachten Beobachtung, daß Gruppen aller Elemente, die das Molekulargewicht eines Farbstoffes vergrößern, die Absorptionsbande nach Violett verschieben, d. h. hypsochrom wirken.

[1]) Pesci, Z. f. anorg. Ch. 17, 281.

[2]) Reitzenstein u. Rothschild, dies. Journ. [2] 78, 195 ff.

Experimenteller Teil.

Einwirkung von p-Aminophenylquecksilberacetat auf Dinitrophenylpyridinchlorid in der Wärme.

5 g p-Aminophenylquecksilberacetat, hergestellt nach den Angaben von Dimroth[1]), wurden in 450 ccm kochendem gew Alkohol gelöst, und 1,2 g Dinitrophenylpyridinchlorid, in Alkohol gelöst, zugegeben. Es erfolgte sofort Rotfärbung der vorher farblosen Flüssigkeiten und Ausscheidung eines festen braunen Körpers. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde eine Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt und dann erkalten lassen. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert und mit Alkohol gewaschen, sodann so lange mit Aceton extrahiert, bis beim Verdampfen desselben kein Rückstand mehr hinterblieb. Ein Umkristallisieren der Verbindung war wegen ihrer Unlöslichkeit in den meisten organischen Lösungsmitteln unmöglich. Der Körper wurde nach beendeter Extraktion auf Ton im Vakuumexsikkator getrocknet und analysiert.

I. 0,4756 g Substanz gaben bei 16° und 739 mm Druck 30,3 ccm Stickstoff.

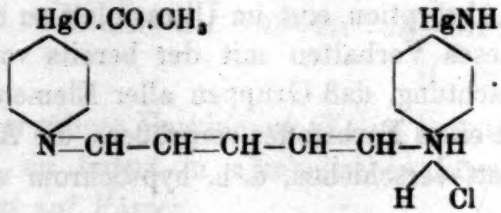
II. 0,2860 g Substanz gaben bei 20° und 746 mm Druck 18,8 ccm Stickstoff.

III. 0,2242 g Substanz gaben bei 22° und 747 mm Druck 15 ccm Stickstoff.

0,1621 g Substanz gaben 0,1910 g CO_2 und 0,0279 g H_2O.

0,1747 g Substanz gaben 0,0871 g HgS.

	Berechnet für $C_{25}H_{22}N_5O_6ClHg_2$:	Gefunden: I.	II.	III.
N	7,56	7,34	7,37	7,41 %
C	32,48	32,13	—	— „
H	2,38	2,10	—	— „
Hg	43,31	42,97	—	— „.



[1]) Dimroth, Habilitationsschrift, Tübingen 1900, S. 62.

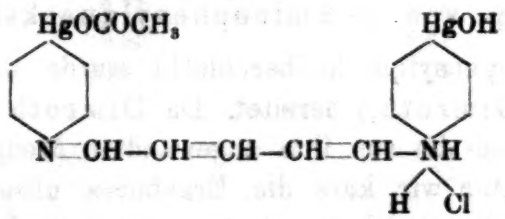
Der reine Körper stellt ein kristallinisches braunes Pulver vom Schmelzpunkt 244° dar, das in den meisten gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich ist. Ausbeute ca. 3 g. Aus dem alkoholischen Filtrat des braunen Niederschlages schied sich freiwillig eine geringe gelbe Fällung ab, die nach dem Trocknen und Umkristallisieren aus Alkohol bei 181° schmolz und unzweifelhaft aus Dinitranilin bestand.

Wurde das von dem braunen Niederschlag und der freiwillig ausfallenden Dinitranilinfällung resultierende alkoholische Filtrat mit Wasser versetzt, so schied sich nach längerem Stehen eine geringe Menge eines gelben flockigen Niederschlages ab. Dieser wurde so lange mit Aceton extrahiert, bis letzteres restlos verdampfte. Die schließlich zurückgebliebene gelbe Verbindung war quecksilberhaltig; bei 180° wurde sie schwarz, bei 250° schmolz sie noch nicht. Leider war die zur Verfügung stehende Substanzmenge zu gering, um eine vollständige Analyse durchzuführen.

I. 0,2125 g Substanz gaben bei 21° und 756 mm Druck 7,4 ccm Stickstoff.

II. 0,0650 g Substanz gaben bei 19° und 741 mm Druck 2,2 ccm Stickstoff.

Mit größter Wahrscheinlichkeit entspricht die in so geringer Menge entstandene gelbe Verbindung der Formel:



	Berechnet für $C_{19}H_{19}N_3ClO_3Hg_2$:	Gefunden: I.	II.
N	3,69	3,89	3,80 %.

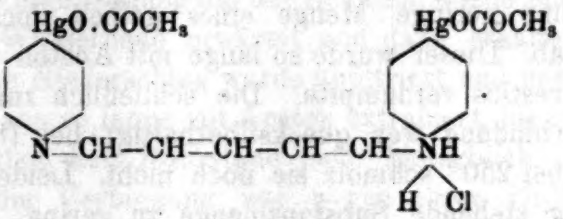
Einwirkung von Dinitrophenylpyridinchlorid auf p-Aminophenylquecksilberacetat in der Kälte.

Bringt man zu 5 g p-Aminophenylquecksilberacetat, welches zum größten Teil in Aceton gelöst ist, 1,2 g Dinitrophenylpyridinchlorid, gleichfalls in Aceton gelöst, so tritt sofort Reaktion ein. Die etwa noch ungelöst gebliebenen Teile von p-Aminophenylquecksilberacetat gehen in Lösung und die ganze

Flüssigkeit färbt sich momentan dunkelrot unter schwacher Erwärmung. Auf Zusatz von Wasser fällt aus der Lösung ein brauner flockiger Niederschlag, der wiederholt mit Aceton extahiert, auf Ton über Schwefelsäure getrocknet wird.

0,2496 g Substanz gaben bei 21° und 744 mm Druck 8,1 % Stickstoff.
0,2860 g Substanz gaben 0,0330 g CO_2 und 0,0673 g H_2O.

	Berechnet für $C_{21}H_{21}N_3O_4ClHg_2$:	Gefunden:
N	3,49	3,61 %
C	31,48	31,46 „
H	2,62	2,87 „.



Der reine Körper stellt ein kristallinisches braunes Pulver vom Schmelzpunkt 164° dar, das in fast allen organischen Lösungsmitteln unlöslich ist. Ausbeute ca. 30—40% des anwandten Acetats. — In den acetonischen Auszügen wurde Dinitranilin einwandfrei nachgewiesen.

Darstellung von p-Aminophenylquecksilberchlorid.

p-Aminophenylquecksilberchlorid wurde nach der Vorschrift von Dimroth[1]) bereitet. Da Dimroth keine näheren Angaben über die von ihm angewandten Mengenverhältnisse macht, möchten wir kurz die Ergebnisse unserer diesbezüglichen Versuche angeben. Auf je 5 g p-Aminophenylquecksilberacetat verwandten wir 20 g Kochsalz und 1200 ccm Wasser. Das Acetat wurde mit etwas Wasser angeschlämmt, dann die Kochsalzlösung zugegeben, und das Ganze ca. $^1/_2$ Stunde lang gekocht. Es kristallisierten aus der Lösung, nach dem Filtrieren eines ungelöst gebliebenen geringen Rückstandes, die von Dimroth beschriebenen weißen glänzenden Blättchen, die aus Benzol umkristallisiert über 240° schmolzen. Die Ausbeute betrug 30% des angewandten Acetats.

[1]) Dimroth a. a. O., S. 64.

0,2416 g Substanz gaben bei 18° und 754 mm Druck 8 ccm Stickstoff.

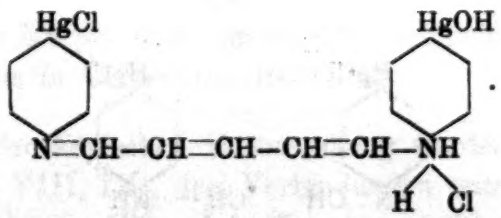
	Berechnet für $C_6H_4.NH_2.HgCl$:	Gefunden:
N	4,27	4,26 %.

Einwirkung von p-Aminophenylquecksilberchlorid auf Dinitrophenylpyridinchlorid in der Wärme.

3 g p-Aminophenylquecksilberchlorid wurden in 500 ccm kochendem Alkohol gelöst und eine alkoholische Lösung von 1,29 g Dinitrophenylpyridinchlorid zugefügt. Die Lösung, die sich sofort gelb und später rot färbte, wurde ca. 1 Stunde lang im Sieden erhalten. Beim Erkalten schied sich ein rötlichbrauner Körper ab, der filtriert und so lange mit siedendem Aceton ausgezogen wurde, bis letzteres beim Verdampfen keinen Rückstand mehr gab. Die schließlich gewonnene rotbraune Verbindung wurde auf Ton über Schwefelsäure getrocknet.

0,2338 g Substanz gaben bei 20° und 758 mm Druck 7,5 ccm Stickstoff.
0,1450 g Substanz gaben 0,1473 g CO_2 und 0,0250 g H_2O.
0,2460 g Substanz gaben 0,0944 g AgCl.
0,2111 g Substanz gaben 0,1325 g HgS.

	Berechnet für $C_{17}H_{16}N_2OCl_2Hg_2$:	Gefunden:
N	3,80	3,66 %
C	27,75	27,70 „
H	2,17	2,10 „
Cl	9,55	9,47 „
Hg	54,42	54,09 „.



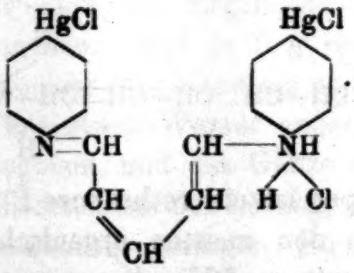
Der reine Körper ist ein rotbraunes Pulver vom Schmelzpunkt 125°, das in den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslich ist. Ausbeute ca. 50% des angewandten Chlorids. — Aus der alkoholischen Lösung konnten nach dem Abfiltrieren der Hauptmenge des Niederschlages durch Ausfällen mit Äther und Ligroin weitere Mengen des Körpers erhalten werden.

Einwirkung von p-Aminophenylquecksilberchlorid auf Dinitrophenylpyridinchlorid in der Kälte.

In 300 ccm Aceton wurden 5 g p-Aminophenylquecksilberchlorid in der Kälte gelöst, und hierzu 2,15 g Dinitrophenylpyridinchlorid, in möglichst wenig Methylalkohol gelöst, zugegeben. Sofort färbte sich die Lösung tiefrot; nach ca. zweistündigem Stehen trübte sich die Lösung und es schied sich ein rötlicher Niederschlag ab. Nach dem Filtrieren des Niederschlages wurde die acetonische Lösung mit viel Äther versetzt; es entstand eine gelbliche Trübung und nach einiger Zeit ein kochenillefarbener Niederschlag, der allmählich dunkler wurde. Die Fällung wurde mit siedendem Aceton extrahiert, bis kein Dinitranilin mehr nachweisbar war. Auf gleiche Weise wurde der zuerst erhaltene Niederschlag gereinigt. In beiden Fällen hinterblieben rotbraune Pulver, die in der Zusammensetzung identisch waren.

0,0480 g Subst. gaben bei 18° und 740 mm Druck 1,6 ccm Stickstoff.
0,2253 g Substanz gaben 0,1302 g AgCl.
0,2079 g Substanz gaben 0,1295 g HgS.

	Berechnet für $C_{11}H_{15}N_3Cl_2Hg_2$:	Gefunden:
N	3,71	3,74 %
C	27,07	27,37 „
H	1,99	2,09 „
Cl	14,13	14,29 „
Hg	53,08	53,67 „ .



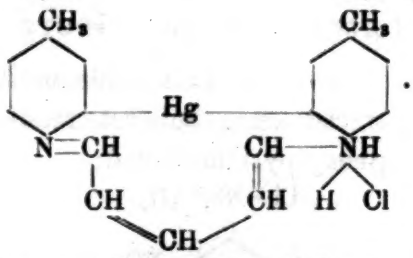
Die analysierte Substanz stellte ein in den meisten organischen Lösungsmitteln unlösliches, bei 151° schmelzendes rotbraunes Pulver dar. Ausbeute ca. 30—40% des angewandten Chlorids.

Kondensation von 3-Quecksilberparatoluidin mit Dinitrophenylpyridinchlorid in Pyridinlösung.

3-Quecksilberparatoluidin, nach Pescis[1]) Angaben hergestellt, wurde in der nötigen Menge Pyridin gelöst und eine methylalkoholische Lösung von Dinitrophenylpyridinchlorid (1 Mol. auf 1 Mol.) zugefügt. Beim Zusammengeben der beiden Lösungen trat Dunkelrotfärbung ein. Nach ca. $^1/_2$ stündigem Erhitzen unter Rückfluß wurde zur roten Lösung verdünnte Salzsäure gegeben, um das im Überschuß vorhandene Pyridin als salzsaures Pyridin zu entfernen, und der ausgeschiedene rotbraune Körper mit siedendem Aceton von Dinitranilin befreit. Der Niederschlag verschmierte auf Ton. Durch kurzes Kochen mit verdünnter Essigsäure konnte die Verunreinigung entfernt werden und der Körper ließ sich nunmehr auf Ton trocknen.

0,0992 g Subst. gaben bei 20° und 764 mm Druck 4,5 ccm Stickstoff.
0,1044 g Substanz gaben 0,0485 g HgS.

	Berechnet für $C_{19}H_{19}N_3HgCl$:	Gefunden:
N	5,48	5,21 %
Hg	39,10	39,94 „.



Der reine Körper stellt ein bei 133° schmelzendes braunes Pulver dar, das in Chloroform löslich ist.

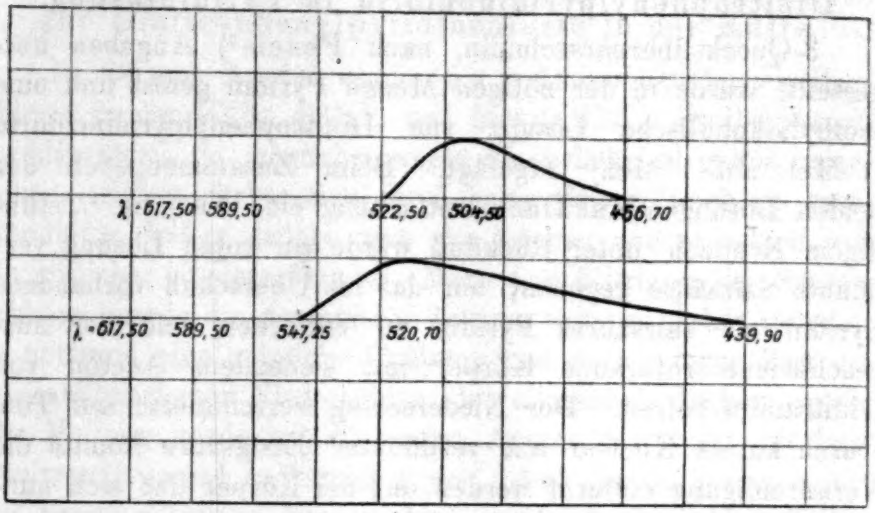
Der spektroskopischen Untersuchung wurden, wie S. 153 erwähnt (VII, VIII, IX), drei Verbindungen unterworfen. Die Versuche wurden in Chloroformlösung ausgeführt.

Für λ ergaben sich folgende Werte:

1. Dianilid: Verdünnung 1,1 g Substanz auf 8000 g Chloroform $\lambda = 504{,}50$.
2. p-Ditoluidid: Verdünnung 1,1 g Substanz auf 12000 g Chloroform $\lambda = 520{,}7$. (Formeln S. 153, VII, VIII).
3. Für die merkurierte Verbindung (s. S. 153, IX) war die Bestimmung von λ nicht durchführbar, da sich erst im Ultraviolett der Anfang

[1]) Pesci, Z. f. anorg. Ch. 17, 281.

einer schwachen Absorption bemerkbar machte (siehe nachstehende Kurven).

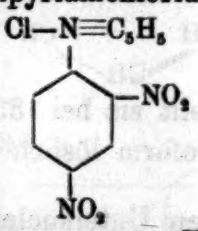


II. Die Einwirkung von 1,2,4-Chlorbinitrobenzol auf Pyridinbasen;

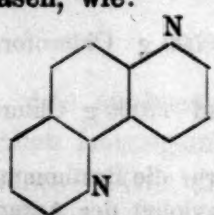
von

Fritz Reitzenstein und **Georg Stamm.**

Während aus Pyridin und Chlorbinitrobenzol überaus leicht eine charakteristische, äußerst reaktionsfähige Verbindung, das Dinitrophenylpyridinchlorid:



entsteht, versagt, wie aus unseren Versuchen hervorgeht, die Einwirkung von Chlorbinitrobenzol auf kompliziertere Pyridinbasen, wie:

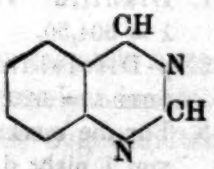


+ 2 H_2O;

Phenanthrolin
(Benzodipyridin)

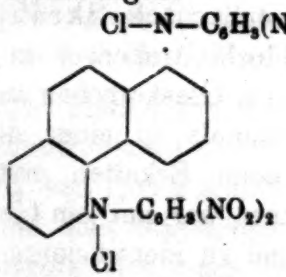
C_5H_4N
|
$C_5H_4N.2H_2O$

Dipyridyl

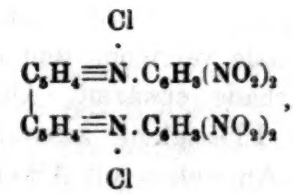


Chinazolin
(Phenmiazin)

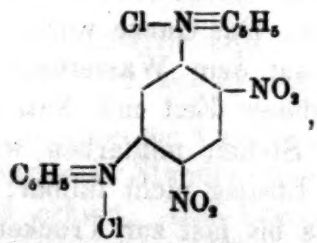
beziehungsweise, es sind nur labile Verbindungen von Phenanthrolin und γ-Dipyridyl und Chlorbinitrobenzol zu gewinnen, die leicht wieder in ihre Komponenten zerfallen und deshalb zunächst bei der Einwirkung auf Anilin zum Willgerodtschen 2,4-Dinitrodiphenylamin führen, $C_6H_5NH.C_6H_3(NO_2)_2$, wie wenn Anilin allein auf Chlorbinitrobenzol wirkte. Immerhin konnten beim Phenanthrolin und beim Dipyridyl Verbindungen in Form gut charakterisierter Platinsalze gefaßt werden, die als Kondensationsprodukte im Sinne des Dinitrophenylpyridinchlorids aufgefaßt werden dürfen. Die erhaltenen Mengen waren leider sehr gering. Es handelt sich hier augenscheinlich um Verbindungen:



und



in welchen zwei Pyridinkerne je ein Chlorbinitrobenzol an sich genommen haben, und die gewissermaßen in Parallele gestellt werden können mit einer früher von Reitzenstein und Rothschild [1]) beschriebenen Verbindung (Dinitrophenyldipyridinchlorid),



die sich aus 1,5-Dichlor-2,4-dinitrobenzol umgekehrt durch Addition zweier Pyridine aufbaut.

Bei den verschiedensten Versuchsanordnungen in bezug auf Mengenverhältnisse, Temperatur und Lösungsmittel waren bei Phenanthrolin und Dipyridyl und Chlorbinitrobenzol einerseits, und Anilin oder Benzidin andererseits immer das Willgerodtsche 2,4-Dinitrodiphenylamin bzw. -benzidin dominierend. Genau so verhielt sich Chinazolin. Diese Ergebnisse

[1]) Reitzenstein u. Rothschild, dies. Journ. [2] 73, 262.

befinden sich in Übereinstimmung mit früheren Untersuchungen des einen[1]) von uns, wonach z. B. beim Zusammengeben und Erhitzen der alkoholischen Lösungen von Benzidin, Pyridin und Chlorbinitrobenzol immer 2,4-Dinitrodiphenylbenzidin gebildet wurde.

Experimenteller Teil.

Einwirkung von Chlorbinitrobenzol auf Phenanthrolin.

(Zusammenschmelzen von 1 Mol. Phenanthrolin und 1 Mol. Chlorbinitrobenzol.)

1 g reines Phenanthrolin, dargestellt nach Skraup und Vortmann[2]), wurde mit 1,12 g Chlorbinitrobenzol in einer Reibschale verrieben und dann in einem Glaskölbchen auf dem Wasserbade erwärmt. Die Masse schmolz zu einer dunkelgelben Flüssigkeit zusammen, die beim Erkalten erstarrte. Durch Ausziehen mit Alkohol und Äther war nur ein Gemisch der beiden Komponenten zu fassen und zu identifizieren.

1 Mol. Phenanthrolin und 1 Mol. Chlorbinitrobenzol in acetonischer Lösung.

1 g Phenanthrolin wurde kalt in der nötigen Menge Aceton gelöst und hierzu eine acetonische Lösung von 1,12 g Chlorbinitrobenzol gegeben. Das Ganze wurde ca. 24 Stunden lang am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erhitzt. Die gelbe Lösung gab nach dieser Zeit mit Natronlauge eine violette Färbung, die beim Stehen mißfarben wurde. Durch Äther war die acetonische Lösung nicht fällbar; sie wurde nunmehr auf dem Wasserbade bis fast zur Trockene verdampft, wobei eine dunkle, ölige, in Wasser nur sehr schwer lösliche Schmiere hinterblieb. Die wäßrige Lösung gab mit Natronlauge keine violette Färbung mehr, sondern es fiel ein heller, flockiger Niederschlag aus, der sich als unverändertes Phenanthrolin erwies (Schmelzpunkt 65°). Wurde die Schmiere mit Wasser übergossen und verrieben, so bildete sich nach dem Entfernen

---

[1]) Reitzenstein, dies Journ. [2] 68, 251 ff.

[2]) Skraup u. Vortmann, Sitzungsber. d. kaiserl. Akad., math.-naturw. Kl. 86, 305 (1882).

des Wassers eine hellbraune, feste blättrige Masse. Dieselbe wurde mit Äther auf Ton verrieben; dabei blieb ein fester grauer Körper zurück, der sich nur schwer in kaltem Wasser löste und mit Natronlauge eine violette Färbung gab. Die Verbindung wurde in Form ihres Platinsalzes analysiert.

0,1254 g Substanz gaben 0,0244 g Pt.

	Berechnet für $[C_{12}H_8N_2.2[C_6H_3(NO_2)_2Cl].H_2PtCl_6$:	Gefunden:
Pt	19,59	19,45 %.

Das Platinsalz bestand aus winzig kleinen Nadeln, die über 300° schmolzen. Die Ausbeute war sehr gering.

Mol.-Mengen Phenanthrolin und Chlorbinitrobenzol und 2 Mol. Anilin in alkoholischer Lösung.

Zur alkoholischen Lösung von Phenanthrolin (1 g) und Chlorbinitrobenzol (1,12 g) wurde eine mit Alkohol verdünnte Lösung von 1,03 g Anilin gegeben und das Ganze $3^1/_2$ Stunden lang auf dem Wasserbade unter Rückfluß erhitzt. Die Flüssigkeit färbte sich nach und nach dunkelrot. Beim Erkalten schied sich das Willgerodtsche 2,4-Dinitrodiphenylamin in feinen roten Nadeln ab. Es findet in alkoholischer Lösung also keine Kondensation im Sinne eines Dinitrophenylphenanthrolinchlorids statt.

Mol.-Mengen Phenanthrolin und Chlorbinitrobenzol und 2 Mol. Anilin in acetonischer Lösung.

Eine acetonische Lösung von 1 g Phenanthrolin und 1,12 g Chlorbinitrobenzol wurden 15 Stunden lang am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erhitzt. Die Lösung gab nach dieser Zeit mit Natronlauge eine violette Färbung. Nunmehr wurde 1,03 g Anilin mit Aceton gemischt, hinzugefügt und nochmals 8 Stunden lang erhitzt. Nach Ablauf dieser Zeit hatte sich ein fester, bräunlicher Körper in nadelförmigen Kristallen abgeschieden, von welchem abfiltriert wurde. Der Körper löst sich leicht in Wasser, und in der wäßrigen Lösung erzeugte Natronlauge einen hellen Niederschlag, der an seinem Schmelzpunkt als unverändertes Phenanthrolin erkannt wurde. Die acetonische Lösung auf dem Wasserbade verdampft, hinterließ eine dunkle Schmiere. Als letztere einige Zeit lang mit

Schwefelkohlenstoff am Rückflußkühler behandelt wurde, bildete sich eine rote Lösung. Die Behandlung wurde so lange fortgesetzt, bis sich der Schwefelkohlenstoff nicht mehr färbte. Die gesammelten Schwefelkohlenstoffauszüge wurden verdampft und der zurückgebliebene rote Körper aus Alkohol umkristallisiert. Das umkristallisierte Produkt stellte rote, bei 153° schmelzende Nadeln vor. Der zur Analyse nochmals aus Alkohol und Aceton umkristallisierte Körper war 2,4-Dinitrodiphenylamin.

0,1715 g Substanz gaben bei 12° und 744 mm Druck 23,6 ccm Stickstoff.

	Berechnet für $C_{12}H_9N_3O_4$:	Gefunden:
N	16,20	15,99 %.

Einwirkung von Chlorbinitrobenzol auf γ-Dipyridyl.

1 g reines γ-Dipyridyl, dargestellt nach den Angaben von Weidel und Russo[1]), wurde mit 1,05 g Chlorbinitrobenzol auf dem Wasserbade erwärmt. Die beiden Bestandteile schmolzen zu einer rötlichen Flüssigkeit zusammen, die beim Erkalten zu einer graugrünen festen Masse erstarrte. Durch Behandeln mit absolutem Äther konnten die unveränderten Komponenten wieder getrennt, und durch die Schmelzpunkte identifiziert werden.

Mol.-Mengen Dipyridyl und Chlorbinitrobenzol in acetonischer Lösung.

Die acetonische Lösung von 1 g Dipyridyl und 1,05 g Chlorbinitrobenzol wurde etwa 4 Stunden lang am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erhitzt. Beim Erkalten hatte sich ein fester, bei 161° schmelzender Körper in geringer Menge abgeschieden, der in Wasser löslich war und eine deutliche Chlorreaktion gab. Natronlauge erzeugte in der wäßrigen Lösung eine violette Färbung, die beim Stehen an der Luft mißfarben wurde. Mit Äther usw. war aus der acetonischen Lösung kein Niederschlag erzielbar, sie wurde deshalb fast zur Trockne verdampft, dann mit Alkohol aufgenommen und mit

[1]) Weidel u. Russo, Sitzungsberichte der kaiserl. Akad., math.-naturw. Kl. 86, 1149 (1882).

viel Äther versetzt. Es entstand ein flockiger Niederschlag, der auf Ton völlig verschmierte. Die Alkohol-Ätherlösung wurde nun verdampft und der Rückstand mit Wasser aufgenommen. Nach dem Filtrieren wurde die wäßrige Lösung mit Platinchlorid gefällt, der entstandene Niederschlag mit Alkohol gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet.

Die Analyse stimmte auf das Platinsalz eines in recht geringer Menge entstandenen Dinitrophenyldipyridylchlorids.

0,0742 g Substanz gaben 0,0150 g Pt.

	Berechnet für $C_{22}H_{16}N_6O_8Cl_2Pt$:	Gefunden:
Pt	20,08	20,04 %.

Das Platinsalz bestand aus kleinen, hellbraunen Nadeln, die über 270° sintern.

Mol.-Mengen Dipyridyl und Chlorbinitrobenzol mit 2 Mol. Anilin in acetonischer Lösung.

Zu einer 8 Stunden lang am Wasserbad unter Rückfluß erhitzten Lösung von 1 g Dipyridyl und 1,05 g Chlorbinitrobenzol in Aceton wurde nach Ablauf dieser Zeit 0,96 g Anilin, das mit Aceton gemischt war, zugegeben und weitere 8 Stunden lang erhitzt. Die gelbe Lösung färbte sich allmählich rot. Nach dem Abdampfen der Lösung resultierte eine braune Schmiere, die mit Alkohol aufgenommen und mit Wasser versetzt wurde. Es bildete sich nach kurzer Zeit ein brauner, flockiger Niederschlag, der sich nach mehrmaligem Umkristallisieren als 2, 4-Dinitrodiphenylamin entpuppte.

1,1596 g Substanz gaben bei 20° und 758 mm Druck 23,7 ccm Stickstoff.

	Berechnet für $C_{12}H_9N_3O_4$:	Gefunden:
N	16,20	16,29 %.

Die beim Absaugen des Willgerodtschen Körpers erhaltene Lösung lieferte auf Zusatz von Platinchlorid die charakteristischen, goldglänzenden Nädelchen des Platinsalzes von Dipyridyl.

Wurde an Stelle von Anilin Benzidin verwendet, so war das Endprodukt 2, 4-Dinitrodiphenylbenzidin.

Der im Vorangehenden beschriebene Versuch wurde sodann statt in acetonischer in alkoholischer Lösung ausgeführt. Nach 12stündigem Erwärmen wurde die Lösung allmählich rot

und schied beim Erkalten 2,4-Dinitrodiphenylamin ab. Von diesem wurde abfiltriert und das Filtrat mit sehr viel Äther versetzt. Die Lösung trübte sich nach einiger Zeit und gab eine weiße Fällung, die in Alkohol unter Zugabe von Tierkohle gelöst und mit Äther wieder gefällt wurde. Der ausgeschiedene Körper löste sich leicht in Wasser und gab eine deutliche Chlorreaktion. Er erwies sich bei der Analyse als salzsaures Dipyridyl.

0,1220 g Subst. gaben bei 21° und 750 mm Druck 13,8 ccm Stickstoff.
0,2829 g Substanz gaben 0,3612 g AgCl.

	Berechnet für $C_{10}H_{10}N_2Cl_2$:	Gefunden:
N	12,22	12,53 %
Cl	31,00	31,21 „.

Das gleiche Resultat wurde gewonnen, wenn ein Überschuß an Dipyridyl zur Verwendung gelangte. Um den Einfluß der Temperatur auf den Verlauf der Reaktion zu prüfen, wurde ein hochsiedendes Lösungsmittel, und zwar Chinolin benutzt, in welchem sich Didyridyl in der Kälte glatt löst. Nach Zugabe der nötigen Menge Chlorbinitrobenzol wurde über freier Flamme erhitzt. Es entstand nach einiger Zeit ein rasch verharzender Niederschlag. Die Lösung selbst wurde nach und nach tiefrot. Aus dem Harz ließ sich kein gut definiertes Produkt gewinnen.

Mol.-Mengen Chinazolin und Chlorbinitrobenzol mit 2 Mol. Anilin in acetonischer Lösung.

1 g reines Chinazolin, dargestellt nach der von Gabriel[1]) gegebenen Vorschrift, wurde in Aceton gelöst und mit einer Lösung von 1,55 g Chlorbinitrobenzol in Aceton versetzt. Das Ganze wurde etwa 6 Stunden lang am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erhitzt. Nach Verlauf dieser Zeit gab die Lösung eine violette Färbung. Nachdem noch 1,43 g Anilin, mit Aceton gemischt, zur Lösung gegeben worden waren, folgte nochmaliges Erhitzen während 6 Stunden. Allmählich wurde die Lösung dunkelrot und nach dem freiwilligen Verdunsten der acetonischen Lösung wurde wiederum 2,4-Dinitrodiphenylamin isoliert.

[1]) Gabriel, Ber. 36, 808.

III. Über die Janovskysche Reaktion der Dinitrokörper und die von Bittosche Reaktion der Aldehyde und Ketone mit aromatischen Verbindungen;

von

Fritz Reitzenstein und **Georg Stamm.**

Ein charakteristisches Verhalten[1]) zeigt die wäßrige Lösung von Dinitrophenylpyridinchlorid gegen Natronlauge; zunächst entsteht ein dicker, fast schwarzer Niederschlag, der bei weiterem Zusatz von Natron eine violette Färbung annimmt und teilweise mit dunkelvioletter Farbe in Lösung geht. Beim Arbeiten mit Dinitrophenylpridinchlorid gestattet obige Reaktion, sich leicht davon zu überzeugen, ob noch unverbrauchtes Pyridiniumchlorid vorhanden ist oder nicht.

Bei unseren Versuchen, aus Phenanthrolin, Dipyridyl[2]) und Chlorbinitrobenzol dem Dinitrophenylpyridin ähnliche Verbindungen darzustellen, benutzten wir gleichfalls Natronlauge, um durch eine etwa eintretende Farbenreaktion Gewißheit über die vorausgegangene Kombination der reagierenden Verbindungen zu erlangen. In der Tat erhielten wir aus Phenanthrolin oder Dipyridyl und Chlorbinitrobenzol beim Arbeiten in acetonischer Lösung auf Zusatz von verdünnter Natronlauge stets eine tiefblaue Färbung, die an der Luft nach einiger Zeit mißfarben wurde. Einige Zeit gaben wir uns der Täuschung hin, daß auf Grund dieser Farbenreaktion eine Bildung von Dinitrophenylanthrolin- bzw. -dipyridylchlorid eingetreten sein müsse. Bei näherer Untersuchung stellte sich jedoch heraus, daß die acetonische Lösung von 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol allein, mit verdünnter Natronlauge versetzt, die gleiche tiefdunkelblaue Färbung gab.

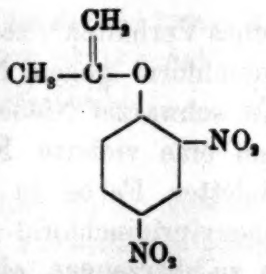
Da wir in der Literatur vorerst keine Erwähnung dieser eigenartigen Reaktion finden konnten, stellten wir verschiedene Versuche an, die vielleicht einen Einblick gewähren, oder wenigstens die Anwendbarkeitsgrenzen erkennen lassen konnten.

---

[1]) Zincke, Ann. Chem. **333**, 298.

[2]) Reitzenstein u. Stamm, dies. Journ. [2] 81, 164.

Das Aceton spielt zweifellos bei dieser Farbreaktion eine hervorragende Rolle. Um einen farblosen Körper zu gewinnen, ließen wir Acetonnatrium auf Chlorbinitrobenzol einwirken. Sobald molekulare Mengen der beiden Körper zusammengegeben wurden, entstand die oben erwähnte dunkelblaue Färbung, begleitet von einem starken Niederschlag, der die Zusammensetzung $C_9H_8N_2O_5$ besaß, und welchem wir auf Grund seiner Entstehung die Konstitution:



beimessen. Das wäßrige Filtrat gab eine starke Chlorreaktion. Die in der Verbindung $C_9H_8N_2O_5$ vermutete Doppelbindung wurde nach von Baeyer (und Molinari) nachgewiesen.

In analoger Weise verläuft der Vorgang bei Anwendung von Acetonkalium, nur ist in diesem Falle die Ausbeute geringer. Ließen wir Acetonnatrium auf 1, 5-Dichlor-2, 4-dinitrobenzol einwirken, so trat eine indigblaue Färbung auf, die später in Grün überging. Leider ergab dieser Versuch keinen reinen, zur Analyse geeigneten Körper.

Die Farbenreaktion beim Zusammengeben von Chlorbinitrobenzol in Aceton und verdünnter Natronlauge veranlaßte uns, auch andere Verbindungen, die die Gruppe CH_3-CO- enthalten, auf ihr Verhalten zu prüfen.

Das Ergebnis war folgendes:

1. Aceton, $CH_3.CO.CH_3$	Blaufärbung
2. Acetophenon, $C_6H_5.CO.CH_3$	fuchsinrot
3. Benzophenon, $C_6H_5.CO.C_6H_5$	keine Färbung
4. Acetylaceton, $CH_3.CO.CH_2.CO.CH_3$	braunrot
5. Diacetylaceton, $CH_3.CO.CH_2.CO.CH_2.CO.CH_3$	sofort rot, dann braun
6. Benzylidenaceton, $CH_3CO.CH=CH.C_6H_5$	tief purpurfarben
7. Benzoylaceton (in Alkohol), $C_6H_5.CO.CH_2.CO.CH_3$	rot, dann gelb
8. Mesityloxyd, $(CH_3)_2.C=CH.CO.CH_3$	tiefrot
9. Oxalessigester, $C_2H_5.COO.CH_2.CO.COOC_2H_5$	himbeerrot

10.	Methyläthylketon, $CH_3.CO.C_2H_5$	rot
11.	Methylamylketon, $CH_3.CO.(CH_2)_4.CH_3$	gelb
12.	Äthylpropylketon, $CH_3.CH_2.CO.C_3H_7$	gelb
13.	Diäthylketon, $CH_3.CH_2.CO.CH_2.CH_3$	langsame Rötung
14.	Dipropylketon, $C_3H_7.CO.C_3H_7$	gelb
15.	Methylpropylketon, $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH_3$	rot
16.	Methylisopropylketon, $CH_3.CO.CH(CH_3)_2$	gelb
17.	Methylbutylketon, $CH_3.CO.(CH_2)_3.CH_3$	gelb

Farbreaktion zwischen Aceton und Chlorbinitrobenzol mittels verdünnter Natronlauge.

Chlorbinitrobenzol (1, 2, 4) wurde in kaltem technischen Aceton gelöst und verdünnte Natronlauge zugegeben. Sofort entstand eine intensiv blau-violette Färbung, die von einer Fällung begleitet war. Bei längerem Stehen wird das Ganze mißfarben.

Einwirkung von Chlorbinitrobenzol (1, 2, 4) auf Acetonnatrium.

$$CH_3—C(=CH_2)—O.C_6H_3(NO_2)_2$$

1,1 g metallisches Natrium wurden nach den Angaben von Freer[1]) im Wasserstoffstrom in absoluten Äther gebracht. Dann wurde mittels Tropftrichters so lange reines Aceton (dargestellt aus der Bisulfitverbindung) tropfenweise zugegeben, bis alles Natrium gelöst war. Bei eintretender Erwärmung wurde mit Wasser gekühlt. Hierauf wurde eine acetonische Lösung von 9,6 g Chlorbinitrobenzol tropfenweise zufließen lassen; bei jedem zugefügten Tropfen entstand eine tiefviolette Färbung. Nachdem alles Chlorbinitrobenzol eingetragen war, wurde der Wasserstoffstrom noch einige Zeit lang unterhalten; dann wurde rasch abgesaugt, mit absolutem Äther gewaschen, und der braune Niederschlag auf Ton im luftverdünnten Raum getrocknet. Bei langsamem Arbeiten verharzt der Niederschlag an der Luft vollständig. Nach dem Trocknen wurde die hellbraune Fällung, um sie von einer geringen Menge einer harzigen Verunreinigung zu befreien, so lange unter Rückfluß mit Essigester behandelt, bis letzterer nicht mehr gefärbt war. Der

[1]) Freer, Ann. Chem. 278, 116; 283, 380.

hinterbliebene Rückstand wurde auf Ton zerrieben und stellte nun ein an der Luft nicht mehr verharzendes Pulver dar. Zur weiteren Reinigung wurde dasselbe in Methylalkohol gelöst und mit viel absolutem Äther gefällt. Es bildete sich ein brauner Niederschlag, der sich nach einiger Zeit klar absetzte, aber durch nichts aus der Lösung zu bringen war, da er nach dem Filtrieren sofort verschmierte, ebenso beim Streichen auf Ton, Glas, gehärtetes Filtrierpapier, Verdunstenlassen der Lösung samt Niederschlag im Vakuum, Einstellen in Kältemischung usw. Das braune Pulver wurde deshalb kurze Zeit lang mit verdünnter Essigsäure gekocht, in welcher sich ein großer Teil löste. Die filtrierte Lösung wurde nach dem Erkalten mit Wasser versetzt, und der ausfallende Niederschlag nach dem Filtrieren auf Ton getrocknet. Der in verdünnter Essigsäure ungelöst gebliebene Teil wurde durch Kochen mit Eisessig fast vollständig in Lösung gebracht und wie der erste Teil behandelt.

1,1622 g Substanz gaben bei 19,5° und 756 mm Druck 17 ccm Stickstoff.

0,0759 g Substanz gaben 0,1336 g CO_2 und 0,0261 g H_2O.

	Berechnet für $C_9H_8N_2O_5$:	Gefunden:
N	12,50	12,30 %
C	48,21	48,00 „
H	3,57	3,81 „.

Der reine Körper ist ein braunes, zwischen 95° und 105° schmelzendes Pulver, das bei 95° zu sintern beginnt. Der Körper ist in den meisten Lösungsmitteln ziemlich schwer löslich. Die Ausbeute betrug etwa 2 g. Beim Erhitzen im Glührörhrchen verpufft das Pulver nach schwachem Erwärmen.

Derselbe Versuch wurde mit dem Vaubelschen Acetonkalium wiederholt. Die blaue Färbung trat hier erst bei kräftigem Umschütteln auf. Es resultierte schließlich eine sehr geringe Menge Niederschlag, die stark von Harzen verunreinigt war und nicht weiter behandelt wurde.

---

[1]) Vaubel, dies. Journ. [2] 43, 599.

1,5-Dichlor-2,4-dinitrobenzol, in Aceton gelöst, und verdünnte Natronlauge.

Die entsprechenden Gewichtsmengen von 1,5-Dichlor-2,4-dinitrobenzol, in Aceton gelöst, nnd 4 Mol. Natronlauge wurden zusammengegeben; beim Umschütteln entstand sofort eine indigblaue Färbung. Die wäßrige Schicht wurde von der acetonischen im Scheidetrichter getrennt und die acetonische im Vakuum verdunstet. Es hinterblieb ein dunkler Rückstand, der sich nach dem Umkristallisieren aus Alkohol, unter Zugabe von etwas Tierkohle, als unverändertes 1,5-Dichlor-2,4-dinitrobenzol vom Schmelzpunkt 107° erwies.

1,5-Dichlor-2,4-dinitrobenzol, in Aceton gelöst und wie oben mit Acetonnatrium behandelt, führte zu keinem greifbaren Produkt. Die indigblaue Färbung trat indessen sofort auf.

Die zufällige Lektüre einer Arbeit von J. V. Janovsky[1]) aus dem Jahre 1891 lehrte mich, daß dieser Autor die Farbenreaktion zwischen Aceton und Dinitrosubstitutionsprodukten des Benzols, Toluols mit verdünnter Kalilauge bereits beschrieben hat. In der betreffenden Abhandlung schreibt er: „Behufs Ausführung der Reaktion löst man einige Milligramme des zu untersuchenden Dinitrokörpers in reinem Aceton, fügt nach und nach tropfenweise 10 prozentige, wäßrige Kalilauge hinzu, schüttelt durch und läßt stehen. Es treten charakteristische Färbungen auf, die an Intensität zunehmen, je mehr von Kalilauge hinzugefügt wird. — Mononitrokörper geben dieselben nur dann, wenn sie Spuren von Dinitrokörpern enthalten."

Während Janovsky diese Reaktion, die sich des Acetons als Hilfsmittel bediente, zur Erkennung von Dinitroverbindungen benutzte, dehnte sie Béla von Bitto[2]) ein Jahr später auf Aldehyde und Ketone aus, von welchen er verschiedene auf ihr Verhalten zu m-Dinitrobenzol und Alkali untersuchte.[3])

---

[1]) Janovsky, Ber. 24, 971; s. a. 19, 2158.

[2]) Béla von Bittó, Ann. Chem. 269, 377.

[3]) Leider ist die Reaktion nicht sehr bekannt; im Beilstein ist ihrer keine Erwähnung getan. Ich habe die Farbenreaktion im Sinne beider Forschungsrichtungen etwas weiter verfolgt und gebe nachstehend das Resultat. R.

I. Nitroverbindungen.

		mit Aceton und Kalilauge 1,14
1.	Nitrobenzol	keine Färbung.
2.	1,2-Dinitrobenzol	beim Schütteln stark himbeerrot; beim Stehen wird die Färbung stärker. (Jedenfalls 1,3-dinitrobenzolhaltig).
3.	1,3-Dinitrobenzol	sofort rot, dann intensiv lila.
4.	1,4-Dinitrobenzol	keine Färbung.
5.	1,3,5-Trinitrobenzol	sofort intensiv blutrot.
6.	α-Nitronaphtalin	schwach weinrot. (Nach v. Bittó keine Färbung.[1])

II. NO_2- und CH_3-Gruppe.

1.	o-Nitrotoluol	keine Einwirkung.
2.	m-Nitrotoluol	keine Einwirkung.
3.	p-Nitrotoluol	keine Einwirkung.
4.	Dinitrotoluol (2 : 4)	tief dunkelblau.

III. NO_2- und Cl-Gruppe.

1.	o-Nitrochlorbenzol	keine Färbung	beim Stehen schwach rötlich.
2.	m-Nitrochlorbenzol	keine Färbung	
3.	p-Nitrochlorbenzol	keine Färbung	

IV. 2 und 3-NO_2-Gruppen und 1 Cl-Gruppe.

1.	1-Chlor-2,4-dinitrobenzol	sofort rot, rasch lila; äußerst intensiv, auf Zusatz von Essigsäure kirschrot.
2.	1-Chlor-3,5-dinitrobenzol	zuerst bläulich, dann erfolgt rasches Zurücktreten des blauen Tones und Übergang zu fuchsinrot.
2.	1-Chlor-2,4,6-trinitrobenzol (Pikrylchlorid)	intensiv blutrote Färbung.

[1]) Janovsky, (Ber. 24, 972) erwähnt schon, daß Mononitrokörper nur dann die Reaktion geben, wenn sie Dinitrokörper enthalten. α-Dinitronaphtalin gibt eine schön blaustichige Rotfärbung.

v. Bittó (Ann. Chem. 269, 378) prüfte von Mononitroverbindungen: o-, m-, p-, Nitrobenzoesäure, p-Nitrotoluol, o-Nitrophenol und α-Nitronaphtalin ohne Erfolg.

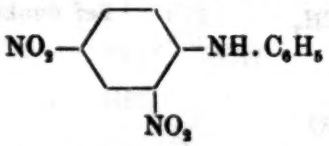
V. NO_2- und OH-Gruppe.

		Aceton und Kalilauge 1,14
1.	o-Nitrophenol	gelblich.
2.	m-Nitrophenol	rötlichgelb.
3.	p-Nitrophenol	hellgelb.
4.	Dinitroresorcin [1]) [OH 1 : 3—NO_2 2 : 4]	keine Färbung.
5.	Dinitrophenol [OH 1 :; NO_2 2 : 4]	hellgelb.
6.	Trinitrophenol [OH : 1, NO_2 : 2 : 4 : 6]	orangefarbene Zone an der Berührungsschicht.

VI. NO_2- und NH_2-Gruppe.

1.	o-Nitranilin	gelb.
2.	m-Nitranilin	hellgelb.
3.	p-Nitranilin	hellgelb.

VII. Ersatz eines Amidwasserstoffs durch den Dinitrophenylrest, $-C_6H_3(NO_2)_2$. [NO_2 2 : 4].

1.	2,4-Dinitrodiphenylamin, 	dunkelrot.
2.	2,4-Dinitrophenyl-o-toluidin	dunkelblutrot.
3.	2,4-Dinitrophenyl-β-Naphtylamin	dunkelblutrot.

Nunmehr folgt eine Reihe von Verbindungen, die alle die Gruppe $CH_3.CO-$ bzw. $-CH_2.CO-$ in offenen oder ringförmig geschlossenen Gebilden enthalten, welche einer Prüfung auf ihr Verhalten zu m-Dinitrobenzol und Kalilauge 1,14 unterzogen wurden.

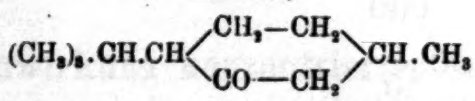
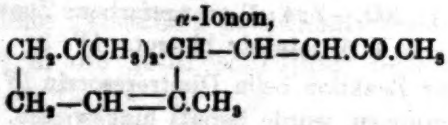
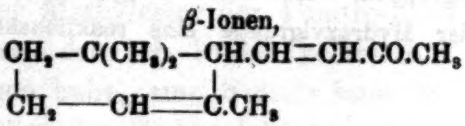
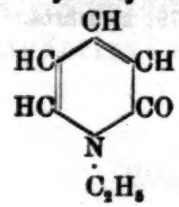
---

[1]) Die Wirkung der metaständigen Nitrogruppen scheint hier durch die zwischengelagerte Hydroxylgruppe stark beeinflußt zu sein.

VIII. m-Dinitrobenzol und Kalilauge 1,14 mit

1.	Acetol (Acetylcarbinol), $CH_3.CO.CH_2.OH$	violettschwarz.
2.	Pulegon, $(CH_3)_2C{=}C\langle{}^{CO-CH_2}_{CH_2-CH_2}\rangle CH.CH_3$	stark hyazintrot.
3.	Methylheptenon, $(CH_3)_2.C{=}CH.CH_2.CH_2.CO.CH_3$	violettrot.
4.	Carvon, $CH_3.C\langle{}^{CH-CH_2}_{CO-CH_2}\rangle CH.C({=}CH_2).CH_3$	nach einigen Minuten bläulichrosa.
5.	Thujon (Tanaceton) $CH_3.CH\langle{}^{CH-CH_2}_{CO-CH_2}\rangle C.CH.(CH_3)_2$?	braunrot.
6.	Diketohexamethylen [1]) (Chinontetrahydrür), $CO\langle{}^{CH_2-CH_2}_{CH_2-CH_2}\rangle CO$	braungelber Ring. Als Lösungsmittel Nitrobenzol, mit welchem 1,3-Dinitrobenzol und KOH keine Reaktion gibt.
7.	Campher, $CH_2-CH-CH_2$; $CH_3.C.CH_3$; CH_2-C-CO; CH_3	in Nitrobenzol gelöst: tief dunkelbraun rot.
8.	Fenchon, $CH_2-CH-CH(CH_3)$; $C(CH_3)_2$; $CH_2-CH-CO$	keine Färbung.

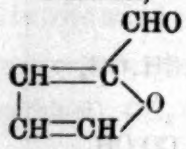
[1]) Die Lösung des Diketohexamethylens allein in Alkalien färbt sich an der Luft braun. Zum Vergleich stellt man diese Lösung der in Nitrobenzol entgegen. Der Unterschied ist unverkennbar.

9.	Menthon, 	keine Färbung.
10.	Dichloraceton (asym.), $CHCl_2.CO.CH_3$	gelbbraun (wie Ferrichlorid).
11.	Trichloraceton, $CCl_3.CO.CH_3$	nicht
12.	Methylhexylketon, $CH_3.CO.C_6H_{13}$ [1])	rosafarbener Ring beim Stehen.
13.	Chloralaceton, $CCl_3.CH(OH).CH_2.CO.CH_3$	in Nitrobenzol gelöst — gelb.
14.	α-Chloracetessigäther, $CH_3.CO.CHCl.COOC_2H_5$	rotbraun.
15.	Benzoylessigäther, $C_6H_5CO.CH_2.COOC_2H_5$	gelb.
16.	Pseudojonon, $CH_3.CO.CH{=}CH{-}CH{=}C(CH_3)\,CH_2.CH_2.CH{=}C(CH_3)_2$	erst milchig trübe, dann ein roter Ring.
17.	α-Ionon, 	sofort blaustichig rot, dann intensiv fuchsinrot.
18.	β-Ionen, 	sofort blaustichig rot, dann stark fuchsinrot
19.	N-äthyl-α-Pyridon, 	stark fuchsinrote Färbung.

IX. Aldehyde, m-Dinitrobenzol und Kalilauge 1,14 mit

1.	Butylchloral [2]) $CH_3CH_2.CHCl.CCl_3CHO$	keine Färbung.
2.	Propylaldehyd, $CH_3.CH_2.CHO$	dunkelbraun.
3.	Oenanthol (Heptanal), $CH_3.(CH_2)_5.CHO$	rot

[1]) s. a. v. Bittó, Ann. Chem. 269, 379.
[2]) v. Bittó, Ann. Chem. 269, 380; ebenso.

4.	Furfurol, 	keine Färbung.
5.	Zimtaldehyd[1]), C_6H_5—CH=CH.CHO	keine Färbung.
6.	Chloracetaldehyd, $CH_2Cl.CHO$	rötlichbraun.
7.	Valeraldehyd[2]), $CH_3(CH_2)_3.CHO$ (Pentanal)	braun.
8.	Citronellal, $(CH_3)(CH_3:)C.(CH_2)_3.CH(CH_3).CH_2.CHO$	keine Färbung.
9.	Citral $(CH_3)_2.C=CH.CH_2.CH_2.C.(CH_3):CH.CHO$	keine Färbung.

Auffällig ist der Unterschied der Einwirkung zwischen Dinitrophenol [OH . . 1; NO_2 2:4] hellgelb. V. 5 und Chlorbinitrobenzol [Cl . . 1; NO_2 2:4] sofort rot, rasch lila. IV 1.

Ferner zwischen:

Trinitrophenol [OH . . 1; NO_2—2:4:6] orangefarbene Zone V. 6 und Pikrylchlorid [Cl . . 1; NO_2—2:4:6] intensiv blutrot. IV. 3.

Auf das Ausbleiben der Reaktion beim Dinitroresorcin (V. 4), trotz seiner metaständigen Nitrogruppen, wurde bereits hingewiesen.

Zweifellos kommt der Hydroxylgruppe eine reaktionshemmende Wirkung zu.

---

[1]) v. Bittó, Ann. Chem. 269, 379; gibt bräunlichrot an.
[2]) v. Bittó, Ann. Chem. 269, 379; kirschrot.

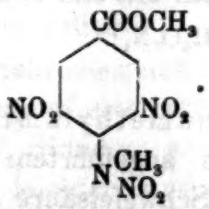
Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure auf einige aromatische Nitramine;

von

Frédéric Reverdin.

In einer Mitteilung an die Schweizerische naturforschende Gesellschaft[1]) habe ich gelegentlich der Untersuchung über einige Derivate der p-Monomethyl- und Dimethylaminobenzoesäuren die Tatsache betont, daß unter dem Einfluß von konzentrierter Schwefelsäure der Methylester der Dinitro-3,5-methylnitramino-4-benzoesäure zum zugehörigen Nitrosamin reduziert wird. Ich möchte über die bei dieser Gelegenheit gemachten Beobachtungen einige Einzelheiten angeben und über einige neue Tatsachen, betreffend diese Umwandlung der „Nitrogruppe" in die „Nitrosogruppe" berichten, deren weiteres Studium behalte ich mir vor.

Der Methylester der Dinitro-3,5-methylnitrosamino-4-benzoesäure, den ich früher gemeinsam mit Dr. de Luc[2]) beschrieben habe, eine Stunde lang mit 3 Raumteilen von Salpetersäure der Dichte 1,52 bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen, verwandelt sich quantitativ in das entsprechende Nitraminderivat vom Schmelzpunkt 126°:



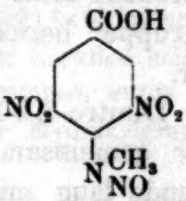
Das so erhaltene Produkt ist vollständig weiß, während das durch die anderen beschriebenen Nitrierungsmethoden dargestellte, trotz oftmaligen Umkristallisierens, eine leicht gelbliche Färbung beibehält. Es stellt das höchste Nitrierungsprodukt des Methylesters der Dimethylaminobenzoesäure dar;

[1]) Arch. Scienc. Phys. Nat. Genève 26, 342 (1908).

[2]) Ebendaselbst 25, 133 (1908); Bull. Soc. Chim. [4] 3, 126 (1908); Ber. (Auszug) 41, 501 (1908).

denn es widersteht der nachherigen Einwirkung der Salpetersäure.

Löst man das Nitraminoderivat in 3 Teilen konzentrierter Schwefelsäure, so wird die anfangs farblose Lösung bald gelbbraun. Erhitzt man auf dem Wasserbad, so sieht man Gase entweichen und wenn man in Wasser gießt, so erhält man einen Körper, der fast vollständig löslich ist und beinahe quantitativ aus der Dinitro-3,5-monomethylamino-4-benzoesäure besteht, die im erwähnten Bericht beschrieben ist. Man isoliert ferner aus dem Reaktionsgemisch eine kleine Menge einer Verbindung, die im ungereinigten Zustande gegen 166° schmilzt und die Liebermannsche Reaktion gibt. Sie ist sehr wahrscheinlich das Nitrosoderivat der oben genannten Säure in nicht ganz reinem Zustand. Löst man tatsächlich die in Frage stehende Säure in konzentrierter Schwefelsäure und fügt in der Kälte zu dieser Lösung Natriumnitrit hinzu, so erhält man das Nitrosoderivat:



das in schönen Nadeln vom Schmelpunkt 176° kristallisiert und die Liebermannsche Reaktion gibt.

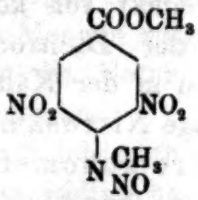
0,1102 g Substanz gaben 21,3 ccm N bei 23° und 723 mm.

	Berechnet für $C_8H_6O_7N_4$:	Gefunden:
N	20,75	20,59 %.

Die Dinitromonomethylaminobenzoesäure bildet sich auch, wie wir im angeführten Bericht erwähnt haben, durch Einwirkung der Schwefelsäure auf den Nitrosaminester; aber die folgenden Versuche zeigen, daß bei der Einwirkung von Schwefelsäure in der Hitze auf den Nitraminoester sich auch als Zwischenprodukt der Nitrosaminester bildet.

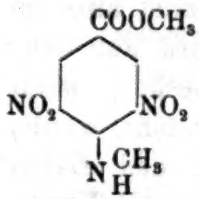
Beim Digerieren des Nitraminesters mit konzentrierter Schwefelsäure beobachtete ich nach 24 Stunden die Anwesenheit des Nitrosaminesters im Produkte, und ich konnte bei einem zweiten Versuch, der auch bei gewöhnlicher Temperatur gemacht war, nicht nur den Nitrosaminester, sondern auch

den Methylester der Dinitro-3,5-monomethylaminobenzoesäure isolieren.



Schmelzp. 88°

und



Schmelzp. 121,5°.

Nachdem man das Produkt in Wasser gegossen hat, kristallisiert man es aus Alkohol um und erhält eine Kristallmasse, die sich beim ersten Anblick deutlich als ein Gemisch erweist. Man sieht darin tatsächlich ziemlich voluminöse, braune und viel kleinere zitronengelbe Kristalle. Diese zwei Kristallarten können mechanisch getrennt werden und man konstatiert, daß die ersteren den Nitrosaminester vom Schmelzpunkt 88° darstellen, während die anderen aus dem Ester der monomethylierten Säure vom Schmelzp. 121,5° bestehen.

Bei einem anderen Versuche, in welchem die Behandlung der schwefelsauren, bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassenen Lösung erst nach 6 Wochen vorgenommen wurde, habe ich den Nitrosaminester und die Dinitromonomethylaminobenzoesäure gefunden, aber keinen Ester der letzteren wie im vorangehenden Falle. Das rührt zweifellos von der viel längeren Reaktionsdauer her, die sogar in der Kälte die Verseifung des Esters zuließ.

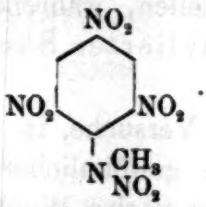
Das Ergebnis ist erfahrungsgemäß dasselbe beim Erhitzen der schwefelsauren Lösung auf eine mäßige Temperatur zwischen 40° und 60° während $2^1/_2$ Stunden; aber die Reinigung des erhaltenen Produktes ist leichter und die Ausbeuten an gut definierten Körpern sind besser, wenn die Reaktion bei tiefer Temperatur vollzogen wird.

Bei einem Versuch z. B., in welchem die schwefelsaure Lösung 24 Stunden lang sich selbst überlassen war, habe ich aus 2 g des Nitraminderivates 1,2 g gut kristallisiertes Produkt erhalten. Der Nitrosaminester, der sich bildet, wurde nicht nur durch seinen Schmelzpunkt und durch denjenigen der Mischprobe mit dem reinen Körper gekennzeichnet, sondern

auch durch seine Überführung in Nitraminester mit Hilfe von Salpetersäure.

Man findet also im Reaktionsprodukt von konzentrierter Schwefelsäure auf den Methylester der Dinitromonomethylaminobenzoesäure, wenn die Operation in der Kälte in kurzer Zeit durchgeführt wurde, das zugehörige Nitrosaminderivat, sowie auch den Ester der Dinitromonomethylaminobenzoesäure. Wurde die Operation längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur, oder rascher bei mäßiger Temperatur (40°—60°) durchgeführt, so erhielt man den Nitrosaminester und die Dinitromonomethylaminobenzoesäure. Bei ungefähr 100° endlich wurde hauptsächlich letztere Säure, sehr wahrscheinlich begleitet von ihrem Nitrosoderivat, erhalten.

Um diese Reaktion mit einem anderen Nitramin zu prüfen, wählte ich das Trinitromethylnitranilin von der Formel:



Dieser Körper wurde seinerzeit von Mertens[1]) dargestellt und seine Konstitution von van Romburgh[2]) klargelegt.

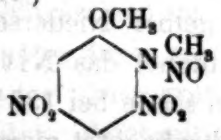
Die vorläufigen Versuche, die mit dieser Verbindung angestellt wurden, haben das an dem in Rede stehenden Nitraminester beobachtete bestätigt. Bei dem ersten Versuch, bei welchem die schwefelsaure Lösung mehrere Stunden lang im Wasserbade erhitzt wurde, habe ich die Bildung des Trinitromonomethylanilins vom Schmelzpunkt 111°—112° beobachtet und als sekundäres Produkt eine Verbindung, die in Natriumkarbonat löslich ist und nicht die Liebermannsche Reaktion gibt.

Bei einem zweiten Versuch, bei dem die Lösung im Wasserbade bei 65°—70° gehalten wurde, beobachtete ich eine schwache Gasentwicklung, und das Produkt, aus Alkohol umkristallisiert, schmolz gegen 100°. Es zeigte die Reaktion von Liebermann nicht und bestand sehr wahrscheinlich aus un-

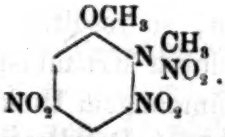
[1]) Ber. 10, 995 (1877). [2]) Rec. Trav. Chim. P-B. 2, 109 (1883).

reinem Trinitromonomethylanilin. Aus dem alkoholischen Filtrat schied sich ein Produkt ab, das bei 85° schmilzt und die Reaktion eines Nitrosamines gibt. — Diese Versuche, die mit kleinen Mengen ausgeführt worden sind, müssen wiederholt werden, um die Natur des gegen 85° schmelzenden Körpers genau festzulegen.

Während ich mich in letzter Zeit mit der Nitrierung des Dimethyl-o-anisidins beschäftigte, hatte ich Gelegenheit, eine noch interessantere Umwandlung der „Nitrogruppe" in die „Nitrosogruppe" unter dem Einfluß von konzentrierter Schwefelsäure wahrzunehmen. Nitriert man das Dimethyl-o-anisidin nach den von Grimaux und Lefèvre[1]) anderweitig gemachten Angaben, so bildet sich neben andern Produkten, je nach den Versuchsbedingungen, eine Verbindung vom Schmelzpunkt 135°, die van Romburgh[2]) als Nitrosamin des Dinitro-3,5-monomethylanisidins charakterisiert hat, und ferner eine Verbindung vom Schmelzpunkt 118°, nämlich das entsprechende Nitramin:[3])



und



Das Nitrosamin geht leicht und quantitativ in das Nitramin über beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure in der Kälte. Was aber meine Aufmerksamkeit besonders erregt hat, war der Umstand, daß dieses Nitramin trotz wiederholten Umkristalli-

[1]) Bull. Soc. Chim. [3] **6**, 415 (1891).

[2]) Compt. rend. **113**, 505 (1891); Bull. Soc. Chim. [3] **7**, 126, Paris 1892.

[3]) Grimaux und Lefèvre haben beobachtet, daß sich bei der Einwirkung von kalter rauchender Salpetersäure auf Dimethyl-o-anisidin außer einem Mononitroderivat, dessen Konstitution sie festgestellt haben, eine rotgelbe Verbindung vom Schmelzpunkt 170° bildet, welche nach ihren Reaktionen ein Dinitrokörper sein müßte. Aller Wahrscheinlichkeit nach ist diese Verbindung, deren Schmelzpunkt von Grimaux und Lefèvre 2° höher angegeben wird, nichts anderes, als das Dinitro-3,5-monomethyl-o-anisidin vom Schmelzp. 168°, mit welcher Annahme die beobachteten Reaktionen übereinstimmen. Diese Substanz wurde schon von van Romburgh und Blanksma [Rec. Trav. Chim. P-B **23**, 113 (1904)] beschrieben. Letztere hatte sie durch Behandlung von Trinitroanisol, $C_6H_2.OCH_3(NO_2)_3$-1,2,3,5, mit einer alkoholischen Methylaminlösung hergestellt.

sierens, welches seinen Schmelzpunkt in keiner Weise veränderte, die Reaktion von Liebermann in sehr deutlicher Weise gab.

Trägt man dieses Nitramin in überschüssige konzentrierte Schwefelsäure ein, so erwärmt sich die zuerst blaugrüne Lösung und geht ins Rotbraune über, welche Färbung sie beibehält. Gießt man am folgenden Tage in Wasser, so erhält man ein harziges Produkt, welches größtenteils ein Produkt vorgeschrittener Zersetzung darstellt, aus dem man aber trotzdem eine kleine Menge des Nitrosamines vom Schmelzpunkt 135° erhalten kann. Die saueren Mutterlaugen wurden mit Äther ausgezogen und lieferten einen in heißem Wasser löslichen Körper, dessen Schmelzpunkt gegen 190° liegt.

Wiederholt man aber diese Operation, indem man das Nitrosamin in eine Schwefelsäure einträgt, die durch eine Mischung von gestampftem Eis mit Salz gekühlt ist, und zwar so, daß die Temperatur beim Eintragen auf — 10° bleibt, und behält man diese etwa eine Stunde lang bei, um alsdann auf Eis auszugießen, so resultiert ein schön gelber Niederschlag, aus dem man durch Kristallisieren aus Alkohol das Nitrosamin, das nach einmaligem Umkristallisieren schon bei 135° schmilzt, gewinnen kann. Bei diesem Versuch beobachtet man denselben Farbenumschlag, wie beim erstgenannten, und man kann ebenfalls aus den sauern Mutterlaugen mittels Äther eine lösliche Substanz ausziehen, die schwer zu reinigen ist.

Gießt man sofort nach dem Auflösen des Nitramines in der Schwefelsäure aus, so beobachtet man dieselbe Umwandlung, welche also augenblichlich ist und sich schon bei tiefer Temperatur vollzieht. Das Reaktionsprodukt ist um so leichter zu reinigen, je weniger lang die Lösung vor dem Ausgießen sich selbst überlassen bleibt.

Das Nitrosamin vom Schmelzpunkt 135°, der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure unter denselben Bedingungen unterworfen, erleidet keine Umwandlung. Man erhält es fast quantitativ aus der schwefelsauren Lösung zurück und die sauern Mutterlaugen geben nichts an Äther ab.

Diese Versuche erläutern also, daß die Verbindung vom Schmelzpunkt 118° immer, obgleich sie ein Nitramin ist, die Reaktion der Nitrosamine gibt. Das zeigt, daß es

Fälle geben kann, wo man die Liebermannsche Reaktion mit einer gewissen Zurückhaltung auffassen muß.

L. Gattermann[1]) hat in der Tat und seit längerer Zeit eine analoge Beobachtung gemacht, obwohl er unter Bedingungen arbeitete, die etwas andere waren, besonders was die Temperatur anbetrifft. — Er hatte durch Nitrieren von Nitroäthyl-p-toluidin eine Verbindung dargestellt, der er zuerst die Formel eines Trinitroäthyl-p-toluidins zugeschrieben hat. Er erkannte dann die Identität dieses Derivats mit dem von van Romburgh beschriebenen Dinitro-p-kresyl-äthylnitramin:

$$C_6H_2.CH_3(1).NO_2(3).NO_2(5).N\begin{matrix}C_2H_5\\NO_2\end{matrix}(4).$$

Als Beleg fügt er unter anderem hinzu, „daß das Trinitroäthyltoluidin die Liebermannsche Nitrosoreaktion zeigt, was sich leicht daraus erklärt, daß dasselbe beim Erwärmen mit Schwefelsäure Stickstoffoxyde abgibt; eine Tatsache, die auf eine besondere Stellung einer Nitrogruppe hinweist."

Ich beabsichtige, diese Versuche mit einigen anderen aromatischen Nitraminen zu wiederholen und die Bedingungen aufzusuchen, unter denen sie die beobachtete Reaktion zeigen. Die Reduktion der „Nitrogruppe" zur „Nitrosogruppe" wird selbstredend unter gleichzeitiger Bildung von Oxydationsnebenprodukten hervorgerufen. Es dürfte interessant sein, die Natur derselben in den verschiedenen Fällen, wo dies noch nicht geschah, zu erkennen, um den innern Mechanismus dieser Umwandlung aufzuklären. Wichtig ist der Umstand, daß diese Umwandlung augenblicklich und bei niederer Temperatur erfolgen kann. Dadurch kann die Deutung, die man gewöhnlich der Reaktion zur Charakterisierung eines Nitrosamines gibt, ungewiß werden. Es wäre interessant, andere Fälle aufzusuchen, die vermutlich denselben Charakter zeigen würden.

Die Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Nitramine der aliphatischen und aromatischen Reihe war schon Gegenstand zahlreicher Untersuchungen. Die direkte Bildung eines Nitrosamines unter den Bedingungen, die ich beschrieben habe, war jedoch meines Wissens nicht beobachtet.

Genf, Organisch-chemisches Laboratorium der Universität.

[1]) Ber. 18, 1487 (1885).

Über den Einfluß von Hydroxylionen bei der Azokuppelung. II;

von

Gustav Heller.

(Mitteilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie von E. Beckmann in Leipzig.)

In der ersten Mitteilung über diesen Gegenstand[1]) war gezeigt worden, daß eine Benzoldiazoniumlösung, wenn sie bei Gegenwart von Hydroxylionen geringer Konzentration der Zersetzung anheimfällt, nicht nur Phenolazo- und Phenoldisazobenzol bildet, sondern daß dann auch eine dritte Azogruppe in das Molekül eintreten kann unter Bildung von Phenoltrisazobenzol. Dabei ist es gleichgültig, ob die Hydroxylionen durch die Anwesenheit organischer Basen, wie Chinolin oder Anthranil, oder durch freies Ätzalkali gebildet werden.

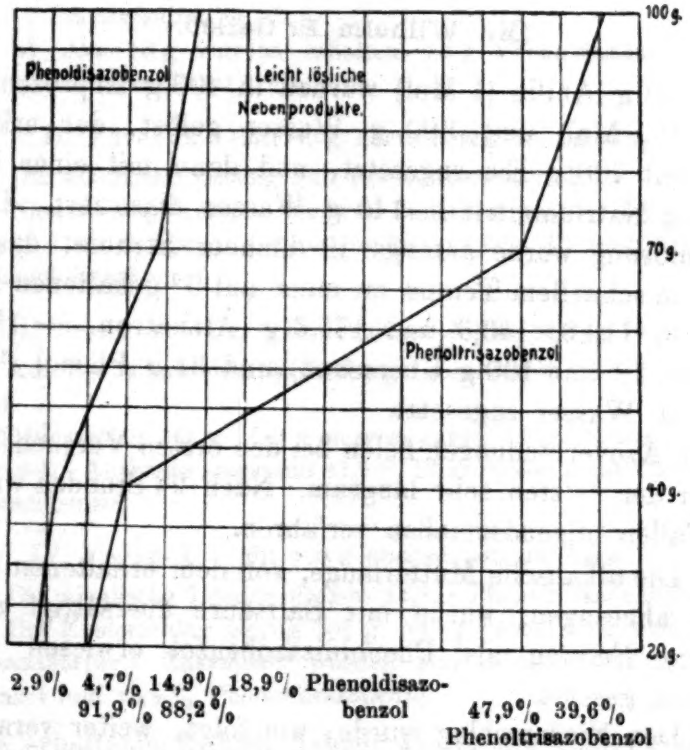
Für die Untersuchung klarer schienen die Verhältnisse, wie auch schon angeführt wurde, wenn der Vorgang, dessen Mechanismus sich so gestaltet, daß das bei der Zersetzung der Diazoniumlösung gebildete Phenol mit unveränderten Molekülen zum Azokörper zusammentritt, in der Weise nachgebildet wird, daß von vornherein drei Moleküle Benzoldiazoniumchlorid auf ein Molekül Phenol zur Einwirkung gelangen. Durch Variierung der Menge des in der Kupplungsflüssigkeit enthaltenen Alkalis und damit der Hydroxylionen ist man dann in der Lage, den Einfluß der letzteren verfolgen zu können. Die beigefügte Tabelle gibt das Resultat der Untersuchung wieder. (Die auf der Ordinate angegebenen Zahlen bezeichnen den angewandten Überschuß an Ätznatron für 1 Molekül Anilin. An der rechten Seite ist die Figur verkürzt.)

Das an und für sich anschauliche Bild des Reaktionsverlaufes bedarf indessen einer Erläuterung. Wie man sieht, nimmt

---

[1]) Dies. Journ. [2] 77, 189.

mit steigender Konzentration des Alkalis die Menge des gebildeten Phenoldisazobenzols ziemlich gleichmäßig, aber doch nur allmählich zu, während die Ausbeute an Trisazokörper sehr viel rascher zurückgeht und dafür die Bildung von Nebenprodukten stark hervortritt. Über die Natur dieser weiteren Substanzen sind wir nicht völlig ins Klare gekommen, da es nicht gelang, sie kristallisiert zu erhalten. Einen Fingerzeig auf ihre Konstitution gab aber die Tatsache, daß bei längerem



Erhitzen derselben mit Lösungsmitteln sich immer wieder geringe Mengen von Phenoltrisazobenzol und auch Phenoldisazobenzol ausschieden. Die mit der Ausführung dieser Untersuchung gleichzeitig erschienene Publikation von Dimroth und Hartmann[1]) über den Mechanismus der Kupplungsreaktion ließ deshalb die Annahme gerechtfertigt erscheinen, daß man es bei den leicht löslichen Nebenprodukten mit O-Verbindungen der dreimal und auch der zweimal kombinierten Azogruppe zu tun hat. Mit zunehmender Alkalikonzentration

[1]) Ber. 41, 4012.

wird anscheinend die Umlagerung in die echten Azokörper erschwert und das Gemisch der Substanzen hindert die einzelnen Komponenten an der normalen Kupplung und der Kristallisation. Durch diesen Umstand wird dann natürlich der Gesamteindruck über die Wirkung der Hydroxylionen getrübt.

Experimenteller Teil.

(Mit **Wilhelm E. Galleb.**)

Je 93 g Anilin (1 Mol) wurden in 400 g 23 prozent. Salzsäure ($2^1/_2$ Mol) und 300 g Wasser gelöst, der erkalteten Flüssigkeit 700 g Eis zugesetzt, und dann mit einer Lösung von 72 g Natriumnitrit in 140 g Wasser diazotiert. Die Diazoniumlösung wurde anfangs in dünnem Strahle, das letzte Drittel in schnellem Tempo zu einer auf 0° gehaltenen Lösung von 93,3, 113,3, 143,3 und 173,3 g Ätznatron ($= 1^5/_6$ Mol + 20, 40, 70 und 100 g Überschuß) und 31 g Phenol ($^1/_3$ Mol) in 4 Liter Wasser zugesetzt.

Die Azoverbindungen fielen bei den ersten Versuchen rasch aus, bei den letzten sehr langsam. Nach 24 Stunden wurde in allen Fällen folgendermaßen verfahren.

1. Die alkalische Mutterlauge, von dem erhaltenen Niederschlage abgesogen, wurde mit Salzsäure übersättigt und die erhaltene Fällung als Phenoldisazobenzol erwiesen und in Rechnung gesetzt.

2. Der Niederschlag wurde, wie folgt, weiter verarbeitet, nachdem sein Gewicht nach dem Auswaschen und Trocknen ermittelt war.

a) 10 g wurden eine $^1/_2$ Stunde lang am Rückflußkühler mit 100 g Alkohol gekocht und nach 24 stündigem Stehen der ausgeschiedene Anteil als Phenoltrisazobenzol identifiziert und gewogen. Das Erhitzen hat den Zweck, die O-Azoverbindungen möglichst umzulagern, deren Menge und Löslichkeit in Alkohol um so größer wird, je mehr Überschuß an Alkali bei der Kupplung vorhanden ist; dadurch erklärt sich die frühere Angabe, daß bei größerer Alkalimenge sich zunächst kein Trisazokörper vorfindet.

b) 10 g wurden mit 100 g verdünnter Natronlauge $^1/_2$ Stunde lang erwärmt und heiß filtriert. Die im Filtrat durch Übersättigen mit Salzsäure erhaltene Fällung wurde als Phenoldisazobenzol erkannt und bestimmt.

I. Versuch. (Mit 20 g Überschuß an Alkali).

1. Aus der alkalischen Mutterlauge wurden nur Spuren Substanz erhalten.

2. Menge des Niederschlages 124 g.

a) Aus 10 g wurden erhalten 9,5 g Phenoltrisazobenzol (Gesamtresultat 91,9 %).

b) Aus 10 g wurden erhalten 0,3 g Phenoldisazobenzol (Gesamtresultat 2,9 %).

II. Versuch. (Mit 40 g überschüssigem Alkali).

1. Die alkalische Lösung gab Phenoldisazobenzol 4 g.

2. Niederschlag 132 g. (Hiervon lieferten je 10 g 9,1 g Trisazo- und 0,18 g Disazokörper.) Gesamtresultat 88,2 % Phenoltrisazobenzol, 4,7 % Phenoldisazobenzol.

III. Versuch. (Der Überschuß an Alkali betrug 70 g).

1. Aus der alkalischen Mutterlauge resultierten 12,8 g Phenoldisazobenzol.

2. Niederschlag 124 g. (10 g hiervon gaben 5,3 g Trisazo- und 0,6 g Disazobenzol). Ausbeute insgesamt 47,9 % Phenoltrisazobenzol und 14,9 % Phenoldisazobenzol.

IV. Versuch. (Mit 100 g überschüssigem Alkali).

1. Die alkalische Lösung lieferte 14,8 g Phenoldisazobenzol.

2. Der Niederschlag betrug 108 g. (10 g gaben 4,5 g Trisazo- und 0,8 g Disazokörper.) Zusammen wurden also erhalten 39,6 % Phenoltrisazobenzol und 18,9 % Phenoldisazobenzol.

Die erhaltenen Zahlen haben, wie in der Einleitung schon erwähnt ist, nur angenäherte Geltung, da die leicht löslichen Nebenprodukte (O-Azokörper) durch längeres Erhitzen in verschiedenen Lösungsmitteln sich noch teilweise umlagern und die Ausbeuten an den beiden echten Azoverbindungen dadurch etwas erhöhen.

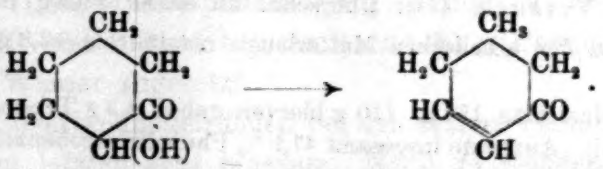
Eine Bemerkung zur Abhandlung von Kötz und Grethe: „Über das $\Delta^{1,5}$-Dihydrophenol usw.“;

von

L. Tschugaeff.

Durch die soeben in Nr. 23 dieses Journals erschienene interessante Arbeit von Kötz und Grethe finde ich mich zur folgenden Bemerkung veranlaßt.

Kötz und Grethe beschreiben u. a. ein Verfahren, welches in glatter Reaktion das Cyklohexanon-1-ol-2 in das Cyklohexen-2-on-1 umzuwandeln gestattet.



Zu diesem Zwecke bedienen sich die genannten Herren der von mir zum erstenmal zur Darstellung ungesättigter Kohlenwasserstoffe aus den entsprechenden Alkoholen empfohlenen Reaktion, welche sich auf die Zersetzung gewisser Derivate der Xanthogensäure[1]) gründet. Die Umwandlung von Menthol in Menthen kann z. B. durch das folgende Schema veranschaulicht werden:

$$C_{10}H_{19}OH \longrightarrow C_{10}H_{19}ONa \longrightarrow C_{10}H_{19}OCSSCH_3 \downarrow C_{10}H_{18} + CSO + CH_3SH$$

In ganz ähnlicher Weise gelangen die Herren Kötz und Grethe vom eben erwähnten Ketoalkohol (des Cyklohexans) zu dem entsprechenden ungesättigten Keton, indem durch die

---

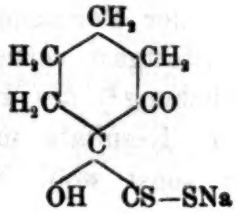
[1]) Ber. **32**, 3332; **33**, 735, 3118; **35**, 2473. Ferner (in extenso) Journal der Russ. phys. chem. Gesellschaft **35**, 1116; **36**, 998, 1253; **39**, 132.

Anwendung der „Xanthogenreaktion“ eine Doppelbindung im Molekül geschaffen wird.

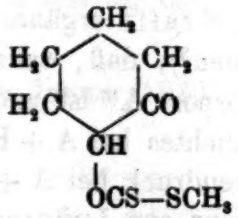
Leider scheinen die Herren Kötz und Grethe meine Publikation über diesen Gegenstand gänzlich übersehen zu haben. Wenigstens fehlt in ihren Abhandlung jeder Hinweis.

Hätten sie meine Arbeiten über die Xanthogenmethode berücksichtigt, so mußten sie unmittelbar zur Überzeugung kommen, daß die von ihnen angewandte Reaktion nur einen speziellen Fall der von mir aufgefundenen Xanthogenreaktion vorstellt.

Schließlich sei mir noch eine Bemerkung in bezug auf die von den Herren Kötz und Grethe gebrauchte Formulierung des Xanthogenates



gestattet, welche sie der bisher üblichen



vorzuziehen scheinen. In der zitierten Abhandlung der betreffenden Herren finde ich keine Gründe, welche eine solche Abänderung rechtfertigen könnten. Falls derartige Gründe vorhanden wären, wäre es selbstverständlich interessant, über dieselben näheres zu erfahren.

St. Petersburg, Dezember 1909.

Das Sieden als Überwindung der Schwere;

von

Wilhelm Siepermann.

Im Sommer 1906 veröffentlichte ich eine Abhandlung[1]) unter dem Titel: „Eine neue Theorie des flüssigen Zustandes und ihre Anwendung auf die Entstehungsgeschichte unseres Planetensystems". — Um die Resultate meiner Forschungen rasch und hinlänglich bekannt zu geben, versandte ich 50 Exemplare meiner Schrift an Professoren und 700 derselben ließ ich im Herbst 1906 auf der Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte in Stuttgart verteilen. — Dennoch muß ich aus einer Veröffentlichung[2]) des Herrn Prof. Krafft ersehen, daß derselbe die Resultate meiner Arbeit nicht zu kennen scheint, weil er sonst wohl Notiz von derselben genommen hätte.

Aus diesem Grunde erlaube ich mir das Folgende zu der Abhandlung von Prof. Krafft ergänzend hinzuzufügen.

Krafft hat gefunden[3]), daß, wenn der Punkt der ersten Dampfbildung eines Körpers A^0 ist und derselbe Körper beim Vakuum dee Kathodenlichtes bei $A + B^0$ siedet, dieser Körper dann unter Atmosphärendruck bei $A + 2B^0$ siedet. Er schloß daraus auf die Äquivalenz von Luftdruck und Schwerkraft. — Unter diesem Gesichtspunkte ergab sich bei meinen Betrachtungen der Siedepunkte unter höherem Druck, daß der Druck, den eine siedende Flüssigkeit ausübt, mit dem Quadrat der Temperatur steigt.

Ferner fand ich, daß der kritische Punkt mit großer Wahrscheinlichkeit bei $A + 4B^0$ liegt. Experimentelle Daten liegen hierüber nicht vor. In der Literatur habe ich nicht einmal eine Angabe über den Siedepunkt des Wassers im Vakuum des Kathodenlichtes finden können.

---

[1]) Freiburg i. Br., Universitäts-Buchh. Hochreuther.

[2]) Dies. Journ. [2] 80, 469 (1909).

[3]) Ber. 1905, S. 266.

Obige einfache Beziehungen von $A + B$, $A + 2B$ und $A + 4B$ zeigten mir unzweifelhaft den Zusammenhang zwischen Siedepunkt und Schwerkraft. Im Vorwort zu meiner Arbeit leitete ich daraus folgende Theorie des flüssigen Zustandes ab:

Eine Flüssigkeit ist ein Gas, welches durch die einseitig wirkende Schwerkraft nur in seiner Ausdehnungsfähigkeit, nicht aber in seiner Beweglichkeit beschränkt wird. Daraus, daß der Dampfdruck eines Körpers mit dem Quadrat der Temperatur steigt, geht dann hervor, wie ich in meiner Schrift S. 26 beim Monde des näheren erklärt habe, daß die Größe B proportional der Quadratwurzel der Schwerkraft zu- und abnimmt.

Was also Herr Prof. Krafft auf Grund seiner in der oben zitierten Abhandlung beschriebenen Versuche qualitativ festgestellt hat, habe ich schon im Jahre 1906 auf Grund der vorhandenen Daten quantitativ bestimmt, und da ich auch nach Möglichkeit für die Bekanntmachung meiner Forschung Sorge getragen habe, glaube ich berechtigt zu sein, auf die Priorität der in Rede stehenden Entdeckung Anspruch erheben zu dürfen.

In der Arbeit des Herrn Prof. Krafft erblicke ich den ersten experimentellen Beweis für die Richtigkeit meiner theoretischen Anschauungen.

Freiburg i. B., im Januar 1910.

Bemerkung zu einer Fußnote der Herren M. Busch, Gustav Blume und Ernst Punge in ihrer Abhandlung: „Zur Kenntnis des Carbodiphenylimids“[1]);

von

C. Schall.

In dieser, Ergebnisse meiner Carbodiphenylimidarbeiten kurz wiedergebenden Fußnote ist offenbar Einiges leicht falsch zu deuten und ein Druckfehler. Es ist mir leider jetzt erst

[1]) Dies. Journ. [2] 79, 519 (1909).

möglich, zur Verhütung etwaiger, fortlaufender mißverständlicher Auffassung darauf aufmerksam zu machen. 1. Nach erwähnter Fußnote könnte es zunächst scheinen, als wären in jenen Abhandlungen das von mir seinerzeit als γ- bezeichnete amorphe, glasige und ferner das colloidale Carbodiphenylimid als einheitliche chemische Individuen etwa betrachtet. Beide sind jedoch endgültig als labile Zustände des Diimids daselbst aufgefaßt[1]), von denen der letztere an Stelle des ersteren treten kann.[2]) 2. Von ersterem (γ-) wird später angegeben, daß er mindestens eine Modifikation des β-Diimids enthalte.[3]) 3. Auf Grund der nicht gelungenen Reindarstellung dieser Modifikation findet sich eine besondere Bezeichnung derselben nicht an der betreffenden Stelle, sondern die alte γ- daher nur der unterscheidenden Kürze wegen für das amorphe Carbodiphenylimid beibehalten. 4. Das sogenannte Weithsche, bei 168° bis 170° schmelzende Diimid ist nicht als glasig, sondern als mikrokristallinisch beschrieben[4]), ferner als durch Wasseranlagerung so gut wie völlig in Carbanilid überführbar, daher allerdings als chemisch einheitliches Individuum, und zwar als merklich reineres Produkt gegenüber dem β-Präparat vom Schmelzpunkt 158°—160° angesprochen[5]) (trotz mißlungener Umkristallisation).

Leipzig, Physik.-chem. Institut.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 64, 265 (1901).

[2]) A. a. O., d. h. unter bestimmten Bedingungen.

[3]) A. a. O. 53, 142 (1896); s. auch Ber. 29, 270 (1896).

[4]) Dies. Journ. [2] 58, 461 (1898).

[5]) A. a. O. 64, 265. Eine noch aufbewahrte, unveränderte Probe zeigte unter einem Mikroskop mit Polarisation bis auf unwesentliche Beimengungen einheitliche Kristallisation.

Beiträge zur Kenntnis des Einflusses negativer Atome und Atomgruppen bei Derivaten des Acetonitrils und Acetamids.

VII. Mitteilung über aliphatische Nitrokörper;

von

Wilhelm Steinkopf.

(Aus dem chemischen Institut der Technischen Hochschule zu Karlsruhe.)

(Schluss.)

Experimenteller Teil.

Halogenierte Amidoxime.

I. Chlorierte Amidoxime.

(Mitbearbeitet von **L. Bohrmann.**)

Monochloräthenylamidoxim, $CH_2Cl.C(NH_2)(:NOH)$.

7,5 g Chloracetonitril werden mit einer Lösung von 6,9 g Hydroxylaminchlorhydrat und 5,3 g Natriumkarbonat in 25 g Wasser bei einer Badtemperatur von 30° turbiniert. Nach etwa 15 Minuten ist völlige Lösung des Öles eingetreten. Die Lösung wird so oft ausgeäthert, bis der Äther keinen festen Körper mehr aufnimmt. Beim Verdampfen des Äthers auf dem Wasserbade hinterbleiben 7 g eines fast weißen Körpers von sehr schöner Kristallisationsfähigkeit. Der Körper löst sich leicht in Wasser, Alkohol, Methylalkohol, Äther und Aceton, schwer in kaltem Benzol und ist unlöslich in Ligroin und Schwefelkohlenstoff. Aus heißem Benzol schießt er in schönen, dünnen, langen Nadeln an, die bei 91°—92° unter Gasentwicklung schmelzen.

0,2246 g Substanz gaben 50,1 ccm N bei 19° und 763 mm.
0,1812 g Substanz gaben 0,1725 g AgCl.

	Berechnet für $C_2H_3ON_2Cl$:	Gefunden:
N	25,80	25,76 %
Cl	32,71	32,53 „ .

Die wäßrige Lösung wird mit verdünnter Natronlauge beim Erwärmen grün, mit konzentrierter Nickelsulfatlösung bei gewöhnlicher Temperatur oliv, beim Erhitzen braun, mit Eisen-

chlorid braunrot. Sie reduziert, auch nach dem Kochen, alkalisches Quecksilberchlorid nicht, wohl aber sofort beim Kochen mit dem alkalischen Quecksilberchlorid. Das Chlorhydrat fällt beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in die ätherische Lösung als weißes, kristallinisches Produkt aus, das bei 116°—118° unter Gasentwicklung schmilzt, nachdem es schon einige Grade vorher gesintert ist.

0,2182 g Substanz gaben 0,4237 g AgCl.

	Berechnet für $C_2H_5ON_2Cl.HCl$:	Gefunden:
Cl	48,97	48,03 %.

Dichloräthenylamidoxim, $CHCl_2.C(NH_2)(:NOH)$.

Ein Molekül Dichloracetonitril wird mit einer Lösung von einem halben Molekül Natriumkarbonat und einem Molekül Hydroxylaminchlorhydrat in möglichst wenig Wasser unter Kühlung mit Eiswasser geschüttelt. Nach wenigen Minuten erstarrt das Nitril unter Übergang in das Amidoxim, das abfiltriert wird. Der wäßrigen Lösung kann man durch Ausäthern noch eine kleine Menge des Amidoxims entziehen. Ausbeute bis zu 60% der Theorie.

Der Körper ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Methylalkohol, schwer in kaltem Benzol, sehr schwer in kaltem Ligroin. Aus heißem Benzol schießt er in großen, farblosen Kristallen an, an denen man nach einer gefälligen Mitteilung des Hrn. Dr. Philipp folgende Formen unterscheiden kann: Monoklin, Klinopinakoid, Orthopinakoid, Prisma, abgeleitetes Prisma, Basis, Pyramide, Zwillinge nach dem Prisma. Schmelzpunkt 103°—104° unter Zersetzung.

0,1151 g Substanz gaben 0,0717 g CO_2 und 0,0346 g H_2O.
0,1756 g Substanz gaben 0,1106 g CO_2 und 0,0480 g H_2O.
0,1858 g Substanz gaben 32,2 ccm N bei 18,5° und 751 mm.
0,1544 g Substanz gaben 0,3088 g AgCl.

	Berechnet für $C_2H_4ON_2Cl_2$:	Gefunden:	
C	16,78	16,99	17,18 %
H	2,80	3,34	3,04 „
N	19,58	19,76	— „
Cl	49,65	49,48	— „.

Die wäßrige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine violette Färbung; sie reduziert alkalisches Quecksilberchlorid auch nach längerem Kochen nicht, wohl aber nach einstündigem Erhitzen im Rohr auf 100°. Mit verdünnter Natronlauge oder Ammo-

niak gibt sie zuerst eine schöne, grüne Färbung, die bald verschwindet, indem sich ein zuerst weißer, aber bald gelblich werdender Körper abscheidet, wahrscheinlich Gemische höher molekularer Verbindungen, aus deren Analysen kein Schluß auf die Zusammensetzung gezogen werden kann. Die Analyse des mit Ammoniak erhaltenen Produktes gab Zahlen, die ungefähr auf die Formel $C_8H_{16}O_5N_9Cl$ stimmen. — Mit Silbernitrat entsteht aus der Lösung des Dichloräthenylamidoxims ein weißes Silbersalz, mit Kupfersulfat ein blaugrünes Kupfersalz.

Das Hydrochlorid entsteht beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in die ätherische Lösung als weißes, kristallinisches Produkt, das bei 135° unter Zersetzung schmilzt; sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Methylalkohol, schwer löslich in Benzol, unlöslich in Äther und Ligroin.

0,1384 g Substanz gaben 0,3299 g AgCl.

	Berechnet für $C_2H_4ON_2Cl_2.HCl$:	Gefunden:
Cl	59,33	58,97 %.

Die Acetylverbindung, $CHCl_2.C(:NOH).NH.COCH_3$, entsteht durch Lösen des Dichloräthenylamidoxims in wenig Essigsäureanhydrid und Eindunsten im Vakuum über Kali. Aus Wasser umkristallisiert schmilzt sie bei 114°—115°. Sie ist sehr leicht löslich in Alkohol und Methylalkohol, löslich in Äther, schwer in kaltem Wasser und kaltem Benzol und sehr schwer in Ligroin.

0,1017 g Substanz gaben 13,5 ccm N bei 24° und 760 mm.

	Berechnet für $C_4H_6O_2N_2Cl_2$:	Gefunden:
N	15,14	14,88 %.

Oximidoäthenylamidoxim, $CH(:NOH).C(:NOH).NH_2$, wird erhalten, wenn man Dichloräthenylamidoxim mit einem Überschuß wäßriger, neutraler Hydroxylaminlösung bei 60° behandelt. Direkt entsteht es auch, wenn man ein Molekül Dichloracetonitril mit einer konzentrierten, wäßrigen Lösung von fünf Molekülen durch die entsprechende Menge Soda neutralisierten Hydroxylaminchlorhydrats — theoretisch sind vier Moleküle erforderlich — bei 60° bis zum Verschwinden des Nitrils turbiniert. Beim Erkalten scheidet sich der gewünschte Körper in Kristallen aus; der in Lösung gebliebene Teil wird durch Ausäthern gewonnen.

Der Körper ist leicht löslich in Äthyl- und Methylalkohol, löslich in Wasser und Äther, schwer löslich in kaltem Aceton und Benzol, aus deren warmer Lösung er beim Erkalten auskristallisiert, unlöslich in Ligroin. Schmelzpunkt 148°—152° unter Zersetzung. Auch nach dem Umkristallisieren enthält der Körper Spuren chlorhaltiger Verunreinigungen. Die Analysen des im Vakuum über Schwefelsäure getrockneten Produktes stimmen infolgedessen nicht ganz auf die Theorie.

0,1174 g Substanz gaben 0,0957 g CO_2 und 0,0541 g H_2O.
0,1006 g Substanz gaben 35,2 ccm N bei 25° und 756 mm.

	Berechnet für $C_3H_5O_2N_3$:	Gefunden:
C	23,30	22,23 %
H	4,86	5,12 „
N	40,78	38,80 „.

Die durch Umkristallisieren gewonnenen, glänzenden Kristalle werden beim Aufbewahren im Vakuum über Schwefelsäure matt. Gewichtskonstanz tritt erst ein, nachdem der Körper etwa ein Molekül Wasser verloren hat.

Ammoniakalisches Silbernitrat wird in der Kälte langsam, rasch beim Erwärmen unter Bildung eines Silberspiegels reduziert. Sublimatlösung bildet in der Kälte ein Quecksilbersalz, beim Erwärmen tritt Reduktion zu metallischem Quecksilber ein. — Fehlingsche Lösung führt zur Bildung eines Kupfersalzes; Eisenchlorid erzeugt eine rotbraune Färbung.

Diacetyloximidoäthenylamidoxim, $CH(:NO.COCH_3).C(:NOH).NH.COCH_3$.

Oximidoäthenylamidoxim wird in möglichst wenig Essigsäureanhydrid gelöst und die Lösung im Vakuum über Kali verdunsten gelassen. Es resultierte ein kristallinischer Körper, der durch Umkristallisieren aus Wasser gereinigt wurde. Der Körper löst sich in Äthyl- und Methylalkohol und Äther, schwer in Wasser und Benzol, kaum in Ligroin. Er schmilzt unscharf zwischen 142° und 150°.

0,2212 g Substanz gaben 43,6 ccm N bei 22° und 761 mm.

	Berechnet für $C_6H_9O_4N_3$:	Gefunden:
N	22,46	22,35 %.

Derselbe Körper kann indirekt aus dem von Söderbaum[1]) aus Dioximidopropionsäure und Essigsäureanhydrid erhaltenen

[1]) Söderbaum, a. a. O.

Produkte gewonnen werden, dessen Auffassung als Acetylisonitrosoacetonitril dadurch bewiesen ist. Wird dieser Körper mit der 5 Molekülen entsprechenden Menge durch Soda neutralisierten Hydroxylaminchlorhydrats in konzentrierter wäßriger Lösung einen Tag lang stehen gelassen, so resultiert nach dem Ausäthern und Verdunsten des Äthers ein weißer Körper, der, aus Wasser umkristallisiert, bei 144°—145° schmilzt. Die wäßrige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine braunrote Färbung. War das Ausgangsprodukt in der Tat Acetylisonitrosoacetonitril, so muß der Körper Monoacetyloximidoäthenylamidoxim von der Formel $CH(:NO.COCH_3).C(:NOH).NH_2$ sein. Eine Analyse wurde aus Mangel an Substanz nicht gemacht. Er wurde bei 40°—50° bis zur Lösung mit Acetanhydrid behandelt, und dann die Lösung im Vakuum über Kali eingedunstet. Es resultierten Kristalle vom Schmelzpunkt 143° bis 148°, deren Identität mit dem Diacetyloximidoäthenylamidoxim auch durch die Analyse festgestellt wurde.

0,1454 g Substanz gaben 28,7 ccm N bei 21° und 759 mm.

	Berechnet für $C_6H_9O_4N_3$:	Gefunden:
N	22,46	22,42 %.

Nickelverbindung aus Oximidoäthenylamidoxim.

Beim Zusammenbringen einer konzentrierten, wäßrigen Oximidoäthenylamidoximlösung mit einer konzentrierten Nickelacetatlösung (gleichgültig, ob zwei oder vier Molekülen) fällt sofort ein rotbrauner Niederschlag aus, der sich in verdünnter Schwefelsäure farblos, in verdünntem Natron mit rotbrauner Farbe löst und bei 250° noch nicht geschmolzen, sondern nur gesintert ist.

0,1154 g Substanz gaben 31,4 ccm N bei 19° und 764 mm.
0,1486 g Substanz gaben 0,0335 g Ni.

	Berechnet für $C_4H_8O_4N_6Ni$:	Gefunden:
N	31,97	31,29 %
Ni	22,38	22,54 „.

Trichloräthenylamidoxim, $CCl_3.C(:NOH).NH_2$.

7,0 g Trichloracetonitril werden zu einer Lösung von 3,53 g Hydroxylaminchlorhydrat (etwas mehr als ein Molekül) und 2,6 g Soda in 15 g Wasser unter Turbinieren und Eiskühlung gegeben. Nach einigen Minuten bildet sich ein

weißer, kristalliner Körper, der abfiltriert wird; aus dem Filtrat kann man durch Ausäthern noch eine kleine Menge gewinnen.

DerKörper löst sich leicht in Alkohol, Methylalkohol, Äther und Chloroform; er ist wenig löslich in kaltem Wasser, Benzol und Schwefelkohlenstoff, sehr schwer löslich in kaltem Ligroin. Beim Umkristallisieren aus Benzol oder Ligroin erhält man ihn in prachtvoll glänzenden, weißen Kristallblättern, die bei 128°—129° unter Zersetzung schmelzen.

0,1745 g Substanz gaben 24,3 ccm N bei 18° und 742 mm.
0,1111 g Substanz gaben 0,2707 g AgCl.

	Berechnet für $C_2H_3ON_2Cl_3$:	Gefunden:
N	15,78	15,70 %
Cl	60,00	60,28 „.

Die wäßrige Lösung des Körpers ist grüngelb und wird beim Erwärmen grün. Auf Zusatz von verdünntem Natron oder Ammoniak verschwindet die Farbe. Eisenchlorid färbt braun. Auch nach längerem Kochen reduziert die wäßrige Lösung alkalisches Quecksilberchlorid nicht, wohl aber sofort nach einstündigem Erhitzen im Rohr auf 100°. — Das Hydrochlorid entsteht beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in die ätherische Lösung in Form farbloser, mikroskopischer Prismen, die bei 140° sich zu zersetzen beginnen.

Chloroximidoäthenylamidoxim, $CCl(:NOH).C(:NOH).NH_2$.

Zu einer Lösung von 19,0 g Hydroxylaminchlorhydrat und 15,6 g Natriumkarbonat in 65 g Wasser wurden unter Turbinieren 7,2 g Trichloracetonitril bei einer Badtemperatur von 65° gegeben. Unter starker Gasentwicklung und violettbrauner Färbung erfolgte nach wenigen Minuten die Abscheidung eines festen Körpers (Trichloräthenylamidoxim), der sich sehr bald wieder löste unter Bildung einer klaren, bräunlich gefärbten Flüssigkeit. Nach dem Erkalten wurde so lange ausgeäthert, bis eine Probe des Äthers keinen Rückstand beim Verdunsten hinterließ. Es resultierten 1,3 g weiße Kristalle, die in Wasser, Alkohol und Äther leicht, in Benzol sehr schwer und in Ligroin nicht löslich waren. Sie wurden durch Lösen in Äther und Fällen mit Ligroin gereinigt. Bei 109° zersetzt sich der Körper plötzlich.

0,1226 g Substanz gaben 33,0 ccm N bei 18,5° und 742 mm.

	Berechnet für $C_2H_4O_2N_2Cl$:	Gefunden:
N	30,54	30,28 %.

Die wäßrige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine tief dunkelrotbraune Färbung; sie reduziert alkalisches Quecksilberchlorid erst beim Kochen damit.

II. Bromierte Amidoxime.

(Mitbearbeitet von **H. Grünupp.**)

Monobromäthenylamidoxim, $CH_2Br.C(:NOH).NH_2$.

Ein Molekül Hydroxylaminchlorhydrat und ein Atom Natrium werden, in möglichst wenig Methylalkohol gelöst, zusammengegeben; von ausgeschiedenem Kochsalz wird abfiltriert und zur methylalkoholischen Lösung des freien Hydroxylamins ein Molekül Bromacetonitril[1]) langsam bei 0°—8° zugefügt. Die Lösung wird im Schwimmexsikkator nicht ganz bis zur Trockene eingedunstet und der Rückstand auf Ton gepreßt. Es hinterbleiben weißlichgelbe Kristalle, die zur weiteren Reinigung nochmals in wenig absolutem Methylalkohol gelöst werden. Dabei bleibt eine kleine Menge anorganischer Verunreinigungen ungelöst zurück; das Filtrat davon wird im Schwimmexsikkator wiederum, aber nicht bis zur Trockene, da sonst Schmieren entstehen, eingedunstet. Die so gebildeten gelblichweißen Blättchen zeigen nach dem Trocknen den Schmelzp. 95°—96°. Sie sind löslich in Wasser und Methylalkohol, schwer in Äthylalkohol, in den übrigen gebräuchlichen Solvenzien sind sie unlöslich.

Die Lösung des Körpers gibt mit Eisenchlorid eine braunrote Färbung; mit alkalischer Kupfersulfatlösung gibt sie einen schmutziggrünen, flockigen Niederschlag. Nach einigem Kochen mit Wasser reduziert der Körper alkalisches Quecksilberchlorid nicht, wohl aber beim Kochen mit demselben.

0,0966 g Substanz gaben 15,6 ccm N bei 20° und 754,5 mm.
0,0776 g Substanz gaben 0,0952 g AgBr.

	Berechnet für $C_2H_5ON_2Br$:	Gefunden:
N	18,30	18,34 %
Br	52,29	52,19 „.

[1]) Steinkopf, Ber. 38, 2695 (1905).

Dibromäthenylamidoxim, $CHBr_2.C(:NOH).NH_2$.

Eine Lösung von einem Molekül freiem Hydroxylamin in absolutem Methylalkohol, hergestellt wie beim Monobromäthenylamidoxim, wird tropfenweise zu einer methylalkoholischen Lösung von einem Molekül Dibromacetonitril[1]) bei nicht über 0° gegeben. Nach dem Verdunsten des Alkohols im Schwimmexsikkator wird der gelblichweiße Rückstand auf Ton gepreßt und aus heißem Toluol umkristallisiert. Es resultieren weiße Nädelchen vom Schmelzp. 120°.

Der Körper ist löslich in Äther, Methyl- und Äthylalkohol, Aceton, Essigester und Tetrachlorkohlenstoff, schwer löslich in kaltem Wasser, Benzol und Toluol und unlöslich in Ligroin.

Die wäßrige Lösung des Körpers gibt mit Eisenchlorid eine braunrote Färbung, mit alkalischer Kupfersulfatlösung einen schmutzig-grünen, flockigen Niederschlag. Sie wird durch alkalisches Quecksilberchlorid in der Kälte nicht reduziert, wohl aber nach einigem Kochen der wäßrigen Lösung.

0,0992 g Substanz gaben 0,0378 g CO_2 und 0,0152 g H_2O.
0,2452 g Substanz gaben 27,0 ccm N bei 26° und 756 mm.
0,0716 g Substanz gaben 0,1158 g AgBr.

	Berechnet für $C_2H_4ON_2Br_2$:	Gefunden:
C	10,35	10,40 %
H	1,72	1,70 „
N	12,07	12,15 „
Br	68,96	68,82 „.

Das Chlorhydrat entsteht beim Einleiten von trockenem Chorwasserstoff in die absolut ätherische Lösung des Amidoxims als weißes, bei 163°—165° unter Zersetzung schmelzendes Pulver, das in Äther, Benzol und Toluol unlöslich ist.

Tribromäthenylamidoxim, $CBr_3.C(:NOH).NH_2$.

Zu einem Molekül einer absolut-methylalkoholischen Lösung von Tribromacetonitril wird eine methylalkoholische Lösung von einem Molekül freien Hydroxylamins sehr langsam unter starker Eiskochsalz-Kältemischung-Kühlung hinzugegeben. Es tritt so-

[1]) Steinkopf, Ber. 38, 2695 (1905).

fort Reaktion ein, die bei schlechter Kühlung leicht so heftig werden kann, daß die Ausbeute am gewünschten Produkt in Folge von Nebenreaktionen ganz in Frage gestellt wird. Nach völligem Eintragen des Hydroxylamins läßt man einige Stunden lang bei guter Kühlung stehen und dunstet dann den Methylalkohol im Schwimmexsikkator ab. Die zurückbleibende, schmierige Substanz wird auf Ton gepreßt und so in ein weißes Pulver verwandelt. Dies Pulver durch Kristallisieren von anhaftender, hygroskopischer Verunreinigung zu befreien, gelang nicht. Zur Trennung wurde es in möglichst wenig absolutem Äthylalkohol gelöst, vom Ungelösten wurde filtriert und das Filtrat mit der gleichen Menge absolutem Äther versetzt. Mit einem Teil des Körpers fielen die Verunreinigungen aus, die durch Filtrieren entfernt wurden. Durch Eindunsten des Filtrats im Vakuum erhielt man reines Tribromäthenylamidoxim vom Schmelzpunkt 126°.

Der Körper zersetzt sich nach wenigen Tagen. Seine wäßrige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine braunrote Färbung. Er ist in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol leicht, in den übrigen organischen Solvenzien kaum oder nicht löslich.

0,1028 g Substanz gaben 8,6 ccm N bei 27° und 759 mm.
0,1058 g Substanz gaben 0,1914 g AgBr.

	Berechnet für $C_2H_3ON_2Br_3$:	Gefunden:
N	9,00	9,22 %
Br	77,16	76,95 „.

III. Jodierte Amidoxime.

Monojodäthenylamidoxim, $CH_2J.C(:NOH).NH_2$.

Zu einer methylalkoholischen Lösung freien Hydroxylamins, die durch Zusammengeben einer Lösung von 6,95 g Hydroxylaminchlorhydrat in 60 ccm Methylalkohol und einer solchen von 2,3 g Natrium in 25 ccm Methylalkohol und Abfiltrieren des ausgeschiedenen Kochsalzes hergestellt war, wurden 16,7 g Jodacetonitril gegeben, und das Gemisch zum Verdunsten in einer großen Kristallisierschale stehen gelassen. Schon nach 4 Stunden hatten sich 4,5 g glänzend-weiße Kristallblättchen abgeschieden, deren Menge sich bis zum nächsten Morgen um 3 g vermehrt hatte.

Sie lösen sich wenig in kaltem Wasser und Alkohol, leicht

in heißem; beim Erkalten scheiden sie sich aus beiden Lösungsmitteln kristallinisch aus. In Äther sind sie wenig löslich. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol schmelzen sie bei 123° bis 124° unter Aufblähen und Schwarzwerden, nachdem schon vorher Bräunung eingetreten ist.

0,1705 g Substanz gaben 20,8 ccm N bei 22° und 756 mm.
0,2274 g Substanz gaben 0,2663 g AgJ.

	Berechnet für $C_2H_5ON_2J$:	Gefunden:
N	14,00	13,75 %
J	63,50	63,29 „.

Die wäßrige Lösung reduziert auch nach längerem Kochen alkalisches Quecksilberchlorid nicht, wohl aber beim Kochen mit diesem zusammen. Mit verdünntem Natron oder Ammoniak gibt sie eine ziemlich lange anhaltende Grünfärbung, mit Eisenchlorid eine braune Färbung.

Die Acetylverbindung entsteht, wenn man 1 g des Amidoxims in 2 ccm Acetanhydrid unter ganz gelindem Erwärmen löst und die Lösung über Kali im Vakuum verdunsten läßt. Es resultiert ein in Wasser und Alkohol leicht, in kaltem Benzol schwer löslicher Körper, der nach dem Umkristallisieren aus heißem Benzol bei 103°—105° schmilzt.

0,1140 g Substanz gaben 11,9 ccm N bei 19° und 769 mm.

	Berechnet für $C_4H_7O_2N_2J$:	Gefunden:
N	11,57	12,10 %.

Trichloracetimidomethyläther, $CCl_3.C(:NH)(OCH_3)$.

15 g Trichloracetonitril werden mit 40 ccm Methylalkohol 5 Stunden lang am Rückflußkühler auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt. Danach ist der stechende Geruch des Nitrils verschwunden und hat dem terpenartigen des Imidoäthers Platz gemacht. Nach dem Abdestillieren des Alkohols hinterbleibt ein farbloses Öl, das beim Rektifizieren zum größten Teil bei 148°—149° übergeht.

0,1322 g Substanz gaben 0,0967 g CO_2 und 0,0302 g H_2O.
0,1125 g Substanz gaben 7,4 ccm N bei 18° und 768 mm.
0,1357 g Substanz gaben 0,3294 g AgCl.

	Berechnet für $C_3H_4ONCl_3$:	Gefunden:
C	20,40	19,95 %
H	2,27	2,54 „
N	7,93	7,69 „
Cl	60,36	60,05 „.

Trichloracetphenylamidin, $CCl_3.C(:NH).(NH.C_6H_5)$.

Trichloracetimidomethyläther wird mit der gleichen Menge Anilin 5—10 Minuten lang auf dem Wasserbade erhitzt. Zur Lösung des überschüssigen Anilins wird mit viel Wasser versetzt, wobei das Amidin zuerst ölig, bald kristallinisch erstarrend sich abscheidet. Es löst sich leicht in Äther, Alkohol und Chloroform, schwer in Ligroin und ist unlöslich in Wasser. Mit verdünntem Natron entwickelt es beim Erwärmen Geruch nach Phenylkarbylamin. Beim Umkristallisieren aus Ligroin resultieren prachtvoll glänzende, weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 101°.

0,0999 g Substanz gaben 9,8 ccm N bei 19° und 770 mm.
0,1404 g Substanz gaben 0,2538 g AgCl.

	Berechnet für $C_8H_7N_2Cl_3$:	Gefunden:
N	11,80	11,43 %
Cl	44,85	44,73 „ .

Die alkoholische Lösung des Amidins gibt mit Eisenchlorid eine gelbe Färbung. Durch Erhitzen mit Wasser im Rohr bei 100° wird es nicht verändert.

Das **Hydrochlorid**, $CCl_3.C(:NH).NH.C_6H_5.HCl$, entsteht beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in die ätherische Lösung des Amidins als weißes, kristallinisches Produkt, das bei 171° zu sintern und sich zu bräunen beginnt und bei 183° völlig geschmolzen ist.

0,1016 g Substanz gaben 0,2121 g AgCl.

	Berechnet für $C_8H_7N_2Cl_3.HCl$:	Gefunden:
Cl	51,82	51,65 %.

Nitroacetonitril.

Darstellung der Methazonsäure.

(Mitbearbeitet von G. Kirchhoff.)

Zu einer auf 45°—50° erwärmten Lösung von 20 g Ätznatron in 40 ccm Wasser läßt man 20 g Nitromethan[1]) im

[1]) Siehe Steinkopf, Ber. 41, 4457 (1908), u. Steinkopf u. Kirchhoff, das. 42, 3438 (1909).

Laufe von etwa 15 Minuten zutropfen und sorgt durch Kühlung mit Eiswasser dafür, daß die Lösung die Temperatur von 50° nicht übersteigt. Nur gegen Schluß erhöht man die Temperatur für einige Minuten auf 55°. Nach Zugabe des Nitromethans läßt man zur Vervollständigung der Reaktion so lange stehen, bis die Lösung sich von selbst abzukühlen beginnt, kühlt dann in einer Kältemischung auf etwa 10° ab (es schadet nicht, wenn sich dabei Natriummethazonat abscheidet) und neutralisiert nun mit 45 ccm Salzsäure vom spez. Gewicht 1,170, indem man die Temperatur durch weitere Kühlung mit Kältemischung stets unter 10° hält. Die abgeschiedene Methazonsäure wird stark abgesaugt und auf Ton im Exsikkator getrocknet; sie besteht aus fast rein-weißen Kristallnädelchen. Ausbeute 13—15 g. Von kleinen Mengen mitgerissenen Kochsalzes kann man sie leicht durch Lösen in wenig Äther, ev. Trocknen mit Chlorcalcium, Filtrieren und Eindunsten befreien.

Nitroacetonitril, $NO_2.CH_2.CN$.

(Mitbearbeitet von **L. Bohrmann.**)

Ältere Vorschrift: 15 g Methazonsäure werden in etwa 100 ccm wasserfreiem Äther gelöst, und dazu, indem die ätherische Lösung durch Wasser gekühlt wird, 17,5 g Thionylchlorid gegeben. Der mit dem Reaktionskolben verbundene Rückflußkühler wird mit einem Chlorcalciumrohr abgeschlossen. Tritt nicht von selbst Reaktion ein, so wird das Wasserbad langsam angeheizt. Bald beginnt eine lebhafte Entwicklung von Schwefeldioxyd und Chlorwasserstoff. In dem Maße, wie diese abnimmt, erwärmt man stärker, bis man schließlich die Temperatur des Wasserbades so lange auf 55° hält, bis die Gasentwicklung aufgehört hat. Man fügt nach dem Erkalten noch etwas trockenen Äther zu und filtriert von einer geringen Trübung ab. Die Ätherlösung wird mit Wasser durchgeschüttelt, mit Chlorcalcium getrocknet und in der Kälte mit Tierkohle entfärbt. In diese Lösung wird unter Kühlung so lange trockenes Ammoniak eingeleitet, bis kein Niederschlag mehr ausfällt. Man erhält ein gelb gefärbtes Produkt, das noch durch etwas Chlorammonium verunreinigt ist. Durch Lösen in verdünnter Schwefelsäure, Ausziehen mit Äther,

Trocknen der Ätherlösung, Entfärben mit Tierkohle und Ausfällen mit Ammoniak wird es einer ersten und durch Umkristallisieren aus einem Gemisch von Alkohol und Benzol einer zweiten Reinigung unterworfen. Es resultieren ungemein leichte, feine Kristalle von gelblich-weißer Farbe, die sich bei höherer Temperatur dunkel färben und sich bei etwa 130°—135° unter Gasentwicklung zersetzen.

Die Analysen stimmen auf die von der Theorie für das Ammoniumsalz des Nitroacetonitrils geforderten Werte.

0,1505 g Substanz gaben 0,1284 g CO_2 und 0,0694 g H_2O.
0,1213 g Substanz gaben 42 ccm N bei 15° und 766 mm.

	Berechnet für $C_2H_5O_2N_3$:	Gefunden:
C	23,30	23,27 %
H	4,85	5,12 „
N	40,78	40,89 „ .

Der Körper ist in Wasser spielend leicht löslich; in verdünntem Alkali löst er sich unter Ammoniakentwicklung. Eisenchlorid erzeugt in der wäßrigen Lösung eine rotbraune Färbung, Kalomel einen schwarzen Niederschlag. Silbernitrat gibt einen bräunlichen, recht explosiven Niederschlag des Silbersalzes. — Beim Behandeln der Lösung des Ammonsalzes mit Natriumnitrit und verdünnter Schwefelsäure und nachherigem Zufügen von Alkali tritt blutrote Färbung ein.

Zur Darstellung des freien Körpers wird die konzentrierte, wäßrige Lösung des Ammoniumsalzes mit etwas weniger als der theoretisch erforderlichen Menge nicht zu verdünnter Schwefelsäure versetzt, mehrmals ausgeäthert, der Äther mit Chlorcalcium getrocknet und im Schwimmexsikkator eingedunstet. Es hinterbleibt ein gelbliches, leicht bewegliches Öl von ganz schwachem, eigentümlichem Geruch. Analyse und Molekulargewichtsbestimmung stimmen auf die Formel des Nitroacetonitrils.

0,1626 g Substanz gaben 0,1696 g CO_2 und 0,0395 g H_2O.
0,1748 g Substanz gaben 49,7 ccm N bei 21° und 760 mm.

	Berechnet für $C_2H_2O_2N_2$:	Gefunden:
C	27,91	27,83 %
H	2,33	2,64 „
N	32,56	32,38 „ .

Molekulargewichtsbestimmung in Benzol nach der Gefrierpunktsmethode. $k = 50$.

0,1549 g Substanz erniedrigten den Schmelzpunkt von 24,908 g Benzol um 0,33.

	Berechnet für $C_2H_4O_2N_2$:	Gefunden:
M	86	94.

Der Körper ist schwerer als Wasser, sein spez. Gewicht ist = 1,36 bei 18°; er ist in Wasser ziemlich leicht löslich. Leicht löst er sich in organischen Solvenzien, wie Äther, Alkohol, Methylalkohol und Benzol. Seine wäßrige Lösung gibt mit Eisenchlorid keine, seine alkoholische Lösung eine rote Färbung. Beim Erhitzen braust das Öl plötzlich unter Zersetzung auf ohne jedoch zu explodieren.

Die Reinigung des Öles kann nicht durch Destillation im luftverdünnten Raume erfolgen, da das unreine Nitril sich nur zum kleinen Teile unzersetzt destillieren läßt. Schneller kommt man dagegen durch Destillation mit Wasserdampf im luftverdünnten Raume zum Ziele, doch ist die Ausbeute dabei nicht besser.

Neuere Vorschrift: 15 g Methazonsäure werden in 75—80 ccm trockenem Äther gelöst und im Kolben mit aufgesetztem Rückflußkühler und Chlorcalciumrohr zum Sieden erhitzt. Zu der siedenden Lösung werden ohne weitere Wärmezufuhr 17,5 g (= 1 Molekül) Thionylchlorid zugegeben, indem man die Geschwindigkeit der Zugabe derart regelt, daß die Lösung immer im Sieden bleibt. Man läßt dann stehen, bis keine SO_2- und HCl-Entwicklung mehr zu bemerken ist (etwa $^1/_2$ Stunde lang), filtriert von einer Spur fester Substanz und vertreibt den Äther und damit einen großen Teil der gelösten schwefligen Säure und Salzsäure, indem man einen trockenen Luftstrom durch die Lösung leitet. Nach Versetzen mit etwa 60 ccm frischen Äthers wird mit etwa 30 ccm Wasser durchgeschüttelt, im Scheidetrichter getrennt, der Äther mit Chlorcalcium getrocknet, mit Tierkohle gereinigt und nach dem Filtrieren wider durch einen trocknen Luftstrom verjagt. Man erhält so Nitroacetonitril in einem solchen Grade der Reinheit, daß man es zu den meisten chemischen Umsetzungen direkt verwenden kann.

Cyannitroformaldehydphenylhydrazon[1]), $CN.C(NO_2):NNHC_6H_5$.

Zu einer konzentrierten, wäßrigen Lösung von Nitroacetonitrilammoniak wird so lange von einer durch Diazotieren von Anilin in salpetersaurer Lösung hergestellten Benzoldiazoniumnitratlösung gegeben, als noch ein fester Körper ausfällt. Dieser Körper wird abfiltriert und aus Alkohol umkristallisiert, woraus er in glänzenden, rotbraunen Kristallen anschießt, die bei 108° sich zu zersetzen beginnen.

0,1530 g Substanz gaben 39,1 ccm N bei 18,5° und 757 mm.

	Berechnet für $C_8H_6O_2N_4$:	Gefunden:
N	29,43	29,37 %.

Der Körper löst sich schwer in Wasser und sehr schwer in Ligroin; löslicher ist er in kaltem und sehr leicht löslich in heißem Alkohol, Methylalkohol, Äther und Benzol. Seine wäßrige Lösung färbt Wolle intensiv gelb an. In verdünnten Alkalien löst er sich ziemlich leicht, in konzentrierter Kalilauge in der Kälte sehr schwer, in der Hitze leichter mit roter bis rotbrauner Farbe; mit verdünnten Säuren fällt er wieder aus. Konzentrierte Schwefelsäure löst ihn mit rotbrauner Farbe.[2])

---

[1]) Vergl. V. Meyer u. Ambühl, Ber. 8, 751, 1073 (1875), sowie v. Pechmann, Ber. 25, 3197 (1892) und Bamberger, Ber. 31, 2626 (1898).

[2]) Ich möchte hier erwähnen, daß auch Nitroacetamid [vgl. W. Steinkopf, Ber. 37, 4626 (1904)] in Form seines Ammoniumsalzes in möglichst wenig Wasser gelöst, mit Benzoldiazoniumsulfatlösung ein Hydrazon als leuchtend gelben Körper liefert, der aus Essigester in orangegelben Nädelchen kristallisiert, die bei 160° sich unter Gasentwicklung zu zersetzen beginnen. Der Körper ist wenig löslich in Wasser und Äther, fast unlöslich in Ligroin, löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, besonders leicht in der Wärme. In konzentriertem Ammoniak löst er sich mit rotgelber Farbe. Wolle wird gelb angefärbt.

0,0658 g Substanz gaben 14,8 ccm N bei 18° und 765 mm.

	Berechnet für $C_8H_8O_3N_4$:	Gefunden:
N	26,72	26,14 %.

Der Körper hat demnach die Formel $NH_2.CO.C.(NO_2):N.NHC_6H_5$ und ist anzusprechen als Nitroglyoxylsäureamidphenylhydrazon.

Nitroäthenylamidoxim, $CH_2(NO_2).C(NH_2)(:NOH)$.

2 g Nitroacetonitrilammoniak, in möglichst wenig Wasser gelöst, werden mit einer konzentrierten, wäßrigen Lösung von 1,35 g Hydroxylaminchlorhydrat zusammengebracht. Die klare Lösung scheidet im Laufe eines Tages schmutzig-gelbe Kristalle aus, die nach dem Umkristallisieren aus heißem Wasser eine gelbliche, bei 108° sich plötzlich unter heftiger Gasentwicklung zersetzende Substanz darstellen. Der Körper ist selbst in heißem Alkohol und Methylalkohol wenig löslich, in Äther, Benzol, Ligroin, Aceton und Chloroform so gut wie unlöslich.

Eisenchlorid gibt mit der wäßrigen Lösung des Körpers eine violett-schwarze Färbung. Auch nach einigem Kochen mit Wasser tritt keine Reduktion von alkalischem Quecksilberchlorid ein, wohl aber beim Erwärmen mit Alkali.

0,1156 g Substanz gaben 35,4 ccm N bei 19° und 758 mm.

	Berechnet für $C_2H_5O_2N_3$:	Gefunden:
N	35,29	35,12 %.

Dichlornitroacetonitril, $CCl_2(NO_2).CN$.

In eine konzentrierte, wäßrige Lösung von Ammoniumacinitroacetonitril wird unter Kühlung mit Eiswasser so lange Chlor geleitet, bis es nicht mehr absorbiert wird. Man erkennt dies daran, daß das Wasser die grüne Farbe des Chlors annimmt. Das schwere Öl, das dabei ausfällt, wird in Äther aufgenommen, die rötliche, ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet und mit Tierkohle in der Kälte entfärbt. Nach dem Abdestillieren des Äthers wird der Rückstand im luftverdünnten Raume fraktioniert. Dabei darf nicht zu weit abdestilliert werden, weil gegen Schluß durch die Anhäufungen der Verunreinigungen wie beim Nitroacetonitril zuweilen plötzliche Zersetzung unter starker Gasentwicklung eintritt. Siedepunkt des reinen Dichlornitroacetonitrils = 39° (21 mm). Farbloses, schweres Öl, das die Augen stark zu Tränen reizt. Beim Erhitzen unter Atmosphärendruck zersetzt es sich.

0,1477 g Substanz gaben 0,2717 g AgCl.

	Berechnet für $C_2O_2N_2Cl_2$:	Gefunden:
Cl	45,81	45,51 %.

Dibromnitroacetonitril, $CBr_2(NO_2).CN$.

Die wäßrige Lösung von Nitroacetonitrilammoniak (2 g Substanz auf 50 ccm Wasser) wird so lange bei gewöhnlicher

Temperatur mit Brom versetzt, bis dieses nicht mehr absorbiert wird. Dabei scheidet sich ein die Augen zu Tränen reizendes, schweres Öl aus. Es wird ausgeäthert, der Äther mit Chlorcalcium getrocknet, mit Tierkohle in der Kälte entfärbt, im Vakuum abgedunstet und der Rückstand im luftverdünnten Raume rektifiziert. Nach einer geringen Menge Vorlauf geht die Hauptmenge bei 57°—58° (12 mm) über. Schwach gelbes, unangenehm riechendes Öl, das bei etwa — 30° zu einer kristallinen Masse erstarrt.

0,2522 g Substanz gaben 0,3881 g AgBr.

Berechnet für $C_2O_2N_2Br_2$:		Gefunden:
Br	65,57	65,48 %.

Die alkoholische Lösung des Öles gibt mit Eisenchlorid keine Färbung.

Cyanmethylnitrolsäure, $CN.C(:NOH).NO_2$.

Zu einer Lösung von 2 g Ammoniumacinitroacetonitril in 10 ccm Wasser wird eine konzentrierte, wäßrige Lösung von 1,4 g Natriumnitrit gegeben. Diese Lösung wird unter sehr guter Eiskühlung langsam mit der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure versetzt, wodurch die zuerst rote Färbung in hellgelb umschlägt. Nachdem man $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde lang unter Kühlung stehen gelassen hat, wird mehrfach ausgeäthert, der Äther mit Chlorcalcium getrocknet und im Schwimmexsikkator eingedunstet. Es bildet sich ein zähes Öl, das nach längerem Stehen zu schönen Kristalldrusen erstarrt. Ausbeute 1,2 g.

Der Körper, der hygroskopisch ist, löst sich sehr leicht in Wasser, Alkohol und Äther, ziemlich leicht in Benzol, kaum in Chloroform und gar nicht in Ligroin. Er beginnt schon nach kurzer Zeit, sich unter Verschmieren zu zersetzen; dabei tritt ein stechender, brenzlicher Geruch auf. In Alkalien löst er sich mit roter Farbe; die Färbung ist besonders schön beim Versetzen einer alkoholischen Lösung mit konzentriertem, wäßrigem Ammoniak.

Durch Einleiten von trocknem Ammoniak in die ätherische Lösung der Säure erhält man ein rotes Ammoniumsalz, das unter ständiger, wenn auch langsamer Ammoniakentwicklung Zersetzung erleidet. Mit Silbernitratlösung gibt die wäß-

rige Lösung des Ammonsalzes ein karminrotes, unter dem Mikroskop deutlich kristallines Silbersalz, das in der Flamme schwach verpufft.

Nitroacetamid aus Nitroacetonitril.

5 g Nitroacetonitril und 2,3 g absoluter Methylalkohol werden in 10 ccm trocknem Äther gelöst. Diese Lösung wird unter guter Kühlung mit einer Eis-Kochsalz-Kältemischung im Laufe von etwa 15 Minuten mit trocknem Chlorwasserstoff gesättigt und dann in der Kältemischung stehen gelassen. Schon nach kurzer Zeit beginnt ein fester Körper sich abzuscheiden, und am nächsten Morgen ist das ganze Gefäß mit einem Brei von Kristallen durchsetzt. Nach dem Filtrieren werden diese zur Entfernung anhaftenden Chlorwasserstoffs ins Vakuum über Kali gestellt. Das Filtrat wird eingedunstet und der entstehende Rückstand mit den abfiltrierten Kristallen vereinigt. Das Ganze wird aus Benzol umkristallisiert. Ausbeute = 2,5 g (41 % der Theorie.)

0,0896 g Substanz gaben 21,00 ccm N bei 18,5° und 758 mm.

	Berechnet für $C_2H_4O_3N_2$:	Gefunden:
N	26,93	26,96 %.

Das so erhaltene Nitroacetamid schmilzt ohne Zersetzung bei 106°—107°; es zersetzt sich bei 115°. (Ebenso verhielt sich ein gut gereinigtes Nitroacetamid, das aus Ammoniumacinitroessigester hergestellt war.) Wird das Amid in wenig Alkohol gelöst und mit etwas konzentriertem, wäßrigem Ammoniak versetzt, so entsteht ein Ammoniumsalz vom Zersetzungspunkt 151°—152°. Dies gibt in wäßriger Lösung mit Eisenchlorid eine intensive Rotfärbung, mit Kupfersulfat ein grünes, mit Bleiacetat ein gelbes, mit Silbernitrat ein weißes, verpuffendes Salz; Merkuronitrat erzeugt eine schwarze Fällung. Brom wird lebhaft entfärbt unter Ausscheidung eines weißen Körpers, der sich als Dibromnitroacetamid erweist, sowohl durch den beim Kochen mit Wasser auftretenden, stechenden Geruch, als auch durch den Schmelzpunkt, der zu 115°—116° gefunden wurde. — Alle diese Reaktionen beweisen, daß der Körper mit Nitroacetamid identisch ist.

Einwirkung primärer aromatischer Amine auf Nitroacetonitril.

(Mitbearbeitet von G. Kirchhoff.)

Nitroacetonitril und Anilin.

Von einer nicht zu verdünnten, ätherischen Anilinlösung wird so lange vorsichtig und unter guter Kühlung mit Eis zu einer ätherischen Nitroacetonitrillösung gesetzt, als noch ein fester Körper sich ausscheidet. Das Produkt sieht fast rein weiß aus, vorausgesetzt, daß die Ausgangsmaterialien rein waren und die Darstellung mit der nötigen Vorsicht geschah. Nach dem Filtrieren wird der Körper mit Äther gewaschen und sofort auf Ton gepreßt. Schmelzpunkt = 80°.

Der Körper kann unter teilweiser Zersetzung aus Benzol umkristallisiert werden. Dabei kommen gelbgefärbte, in zentrischer Strahlung angeordnete Kristallbündel heraus. Er ist in Wasser, Äthyl- und Methylalkohol sehr leicht löslich, weniger leicht in Benzol und Chloroform und schwer in Äther und Ligroin.

0,1089 g Substanz gaben 0,2131 g CO_2 und 0,0540 g H_2O.
0,1123 g Substanz gaben 22,2 ccm N bei 15,5° und 761 mm.

	Berechnet für $C_8H_9O_2N_3$:	Gefunden:
C	53,63	53,35 %
H	5,03	5,51 „
N	23,46	23,15 „.

Mit Eisenchlorid gibt die wäßrige Lösung des Produktes Braunfärbung. Erhitzen mit Wasser, Säuren oder Basen bewirkt Spaltung in Nitril und Anilin. — Wird in die ätherische Lösung des Körpers Ammoniakgas geleitet, so fällt Nitroacetonitrilammoniak aus, während Anilin in Lösung bleibt; beim Einleiten von Chlorwasserstoffgas entsteht eine Fällung von Anilinchlorhydrat, und Nitroacetonitril bleibt in Lösung. — Das Amidin läßt sich im Vakuum bei etwa 50° Badtemperatur mit Vorsicht in Form hellgelber Kristalle sublimieren.

Nitroacetonitril und o-Toluidin.

Eine konzentrierte, ätherische Lösung von o-Toluidin wird nach und nach unter Eiskühlung mit einem Molekül Nitro-

acetonitril versetzt. Die fast ganz erstarrte Masse wird nach einigem Stehen auf Ton gepreßt und hier mit wenig Äther ausgewaschen. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Benzol und Ligroin wird der Körper gereinigt. Um ihn ganz farblos zu bekommen, muß man seine ätherische Lösung in der Kälte mit Tierkohle entfärben und dann im Schwimmexsikkator eindunsten. Schmelpunkt = 77°—78°.

0,0966 g Substanz gaben 0,1988 g CO_2 und 0,0522 g H_2O.

	Berechnet für $C_9H_{11}O_2N_3$:	Gefunden:
C	55,95	56,13 %
H	5,70	5,99 „.

Der Körper ist leicht löslich in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol, ziemlich löslich in Äther und Benzol und sehr schwer in Ligroin.

Nitroacetonitril und m-Xylidin.

Frisch destilliertes m-Xylidin wird in absolut-ätherischer Lösung mit der äquimolekularen Menge Nitroacetonitril unter guter Kühlung versetzt. Das Produkt wird ebenso gereinigt, wie das Toluidinderivat. Schmelzpunkt = 86°—86,5°.

0,1613 g Substanz gaben 0,3413 g CO_2 und 0,0937 g H_2O.

	Berechnet für $C_{10}H_{13}O_2N_3$:	Gefunden:
C	57,96	57,72 %
H	6,28	6,46 „.

Der Körper ist in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol sehr leicht, in Benzol ziemlich, in Äther schwer und in Ligroin sehr schwer löslich.

Produkt aus Dibromnitroacetonitril und Anilin.

Äquimolekulare Mengen Dibromnitroacetonitril und Anilin werden in ziemlich verdünnter, absolut ätherischer Lösung nach und nach unter Kühlung mit Eiswasser zusammengegeben. Es scheidet sich ein reinweißer Körper aus, der nach etwa $^1/_2$ stündigem Stehen abfiltriert und mehrfach mit trockenem Äther ausgewaschen wird. Er läßt sich unter großen Verlusten aus Benzol umkristallisieren. Schmelzpunkt sowohl des rohen wie des kristallisierten Körpers = 91°—92°.

Der Körper ist in Wasser und Alkohol leicht, in Äther und kaltem Benzol wenig löslich. Die wäßrige Lösung scheidet

mit verdünntem Natron ein Öl ab, das mit Chlorkalk intensiv die Kyanolreaktion auf Anilin gibt.

0,1361 g Substanz gaben 19,5 ccm N bei 21° und 759 mm.
0,1077 g Substanz gaben 0,0773 g AgBr.

	Berechnet für $C_3H_3O_2N_3Br$:	Gefunden:
N	16,28	16,29 %
Br	30,69	30,54 „ .

Nitroessigsäure.

Nitroessigsaures Kali, CH(:NOOK).COOK.

I. Aus Fulminursäure.

5 g fulminursaures Ammonium werden mit 45 ccm Kalilauge 1:1 am Rückflußkühler $^1/_2$ Stunde lang zum Sieden erhitzt. Unter starker Ammoniakentwicklung tritt Lösung ein. Beim Erkalten scheidet sich das Kaliumsalz der Nitroessigsäure in schönen Nadeln aus; es wird nach dem Filtrieren mit Alkohol und Äther gewaschen. Aus starkem Kali, eventuell unter Zugabe von Alkohol, kann es umkristallisiert werden. Es löst sich leicht in Wasser und ist unlöslich in Methyl- und Äthylalkohol.

0,1345 g Substanz gaben 8,8 ccm N bei 21° und 751 mm.
0,0811 g Substanz gaben 0,0772 g K_2SO_4.

	Berechnet für $C_2HO_4NK_2$:	Gefunden:
N	7,73	7,73 %
K	43,09	42,68 „ .

Die wäßrige Lösung des Salzes gibt mit Eisenchlorid eine intensive Rotfärbung. Mit Bleiacetat entsteht ein weißes, mit Sublimat ein gelbliches und mit Silbernitrat ebenfalls ein gelbliches Salz. Sie alle verpuffen in der Flamme, am stärksten das Silbersalz.

Verdünnte Schwefelsäure macht aus der Lösung des Kaliumsalzes unter Kohlendioxydentwicklung Nitromethan frei. — Eine konzentrierte, wäßrige Lösung wurde in einem Fraktionierkolben mit der berechneten Menge mäßig verdünnter Schwefelsäure versetzt und erhitzt. Das mit den Wasserdämpfen übergehende, zu Boden sinkende Öl wurde im Scheidetrichter vom Wasser getrennt, mit Chlorcalcium getrocknet und rektifiziert. Siedepunkt 99,5°.

0,1218 g Substanz gaben 25,1 ccm N bei 20° und 750 mm.

	Berechnet für CH_3O_2N:	Gefunden:
N	22,95	23,27 %.

II. Aus Nitroacetonitril.

5 g Ammoniumacinitroacetonitril werden mit 45 ccm Kali 1:1 $^1/_2$ Stunde lang gekocht. Unter Ammoniakentwicklung tritt Lösung ein; nach etwa 10 Minuten bilden sich in der Flüssigkeit eine Menge weißer Kristalle, die sich bei weiterem Erhitzen zum größten Teile wieder lösen. Nach dem Erkalten wird das entstandene nitroessigsaure Kalium wie bei I gereinigt. Rohausbeute 5,8 g.

0,1019 g Substanz gaben 0,0966 g K_2SO_4.

	Berechnet für $C_2HO_4NK_2$:	Gefunden:
K	43,09	42,52 %.

Durch Destillieren mit verdünnter Schwefelsäure wurde Nitromethan vom Siedepunkt 100°—100,5° erhalten.

0,1012 g Substanz gaben 20,15 ccm N bei 14° und 765 mm.

	Berechnet für CH_3O_2N:	Gefunden:
N	22,95	23,58 %.

III. Aus Nitroacetamid.

2 g Ammoniumacinitroacetamid wurden, wie oben, mit 15 ccm Kali behandelt. Es traten dieselben Erscheinungen wie bei Versuch II auf. Rohausbeute 2,4 g.

0,1364 g Substanz gaben 0,1298 g K_2SO_4.

	Berechnet für $C_2HO_4NK_2$:	Gefunden:
K	43,09	42,68 %.

IV. Aus Methazonsäure.

2 g Methazonsäure wurden, wie oben, mit 15 ccm Kali behandelt. Es bildete sich eine hellgelbe Lösung, deren Farbe sich beim Kochen nicht änderte. Rohausbeute an nitroessigsaurem Kalium 1,4 g.

0,1101 g Substanz gaben 0,1048 g K_2SO_4.

	Berechnet für $C_2HO_4NK_2$:	Gefunden:
K	43,09	42,75 %.

V. Aus Nitromethan.

50 g Nitromethan werden im Laufe von etwa 20 Minuten in 250 ccm Kalilauge 1:1 in der Weise tropfen gelassen, daß

die Temperatur stets zwischen 45° und 50° beträgt. Nur gegen Schluß läßt man sie für einige Minuten auf 55° steigen. Sobald man am freiwilligen Sinken der Temperatur die Beendigung der Reaktion erkennt, erhitzt man für zehn Minuten zum Sieden. Beim Abkühlen kristallisiert nitroessigsaures Kalium aus, das wie oben gereinigt wird.

0,1643 g Substanz gaben 0,1555 g K_2SO_4.

	Berechnet für $C_2HO_4NK_2$:	Gefunden:
K	43,09	42,43%

Nitroessigsäure, $NO_2.CH_2.COOH$.

Nitroessigsaures Kalium wird in möglichst fein verteiltem Zustand in trocknem Äther suspendiert. In die Suspension leitet man trocknen Chlorwasserstoff eventuell unter Kühlung bis zur Sättigung, filtriert und entfernt im Filtrat den Äther durch Abdestillieren im Vakuum, wobei die Nitroessigsäure in analysenreinem Zustand hinterbleibt. Der Filterrückstand wird in gleicher Weise mit Chlorwasserstoff so oft behandelt, als der Äther beim Verdunsten noch Nitroessigsäure gibt. Durch Umkristallisieren aus Chloroform erhält man die Säure in Form prachtvoller, langer Nadeln.

Analyse des Rohproduktes:

0,1754 g Substanz gaben 0,1454 g CO_2 und 0,0461 g H_2O.
0,1297 g Substanz gaben 15,6 ccm N bei 18° und 747 mm.

	Berechnet für $C_2H_3O_4N$:	Gefunden:
C	22,86	22,61 %
H	2,86	2,92 „
N	13,30	13,65 „ .

Analyse des kristallisierten Produktes:

0,1723 g Substanz gaben 19,7 ccm N bei 17° und 755 mm.

	Berechnet für $C_2H_3O_4N$:	Gefunden:
N	13,30	13,18 %.

Die Säure löst sich sehr leicht in Alkohol, Äther und Wasser, in letzterem unter langsam beginnender Zersetzung, wenig in kaltem, leicht in heißem Chloroform, Benzol und Toluol und ist unlöslich in Petroläther und Schwefelkohlenstoff. Schmelzpunkt unter Gasentwicklung bei 87°—89°.

Bei langsamem Eintragen in starke Kalilauge resultiert nitroessigsaures Kalium. Beim Erhitzen der wäßrigen

Lösung geht mit den Wasserdämpfen Nitromethan vom Siedepunkt 100°—101° über.

0,1202 g Substanz gaben 23,7 ccm N bei 16° und 747 mm.

	Berechnet für CH_3O_2N:	Gefunden:
N	22,95	22,59 %.

Nitroessigsaures Anilin entsteht aus der ätherischen Lösung der Säure mit Anilin als silberglänzende Blättchen, die durch Abpressen auf Ton und Auswaschen mit Äther gereinigt werden. Der Körper wurde sofort analysiert, da er sich nach längerem Stehen zersetzte.

0,1528 g Substanz gaben 0,2695 g CO_2 und 0,0691 g H_2O.

	Berechnet für $C_8H_{10}O_4N_2$:	Gefunden:
C	48,49	48,11 %
H	5,05	5,03 „.

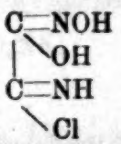
Leicht löslich in Wasser und Alkohol, wenig in Benzol, sehr wenig in Äther.

Nitroessigsaures Phenylhydrazin wird analog in farblosen Kristallblättchen erhalten. Schmelzpunkt = 58° unter Zersetzung.

0,0819 g Substanz gaben 0,1345 g CO_2 und 0,0356 g H_2O.

	Berechnet für $C_8H_{11}O_4N_3$:	Gefunden:
C	45,07	44,78 %
H	5,16	4,83 „.

β-Hydroxamoxalsäureimidchlorid,



(Mitbearbeitet von **Boris Jürgens.**)

I. Aus Nitroacetamid und Thionylchlorid.

4 g fein gepulvertes Nitroacetamidammoniak werden sehr langsam in 12 g Thionylchlorid gegeben (nicht umgekehrt). Dieses Gemisch wird in einem mit Rückflußkühler und Chlorcalciumrohr versehenen Kolben im Wasserbade nach und nach bis auf 50°—60° erhitzt, bis zum Aufhören der Gasentwicklung. Das Reaktionsgemisch wird nach Abdunsten des überschüssigen Thionylchlorids so oft ausgeäthert, bis der Äther keinen festen Körper mehr aufnimmt, der Äther dann abgedunstet und der

zurückbleibende, gelblich-weiße Rückstand aus Wasser umkristallisiert. Es resultieren schöne, weiße Kristalle, die beim Stehen im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure matt werden, indem sie ein Molekül Kristallwasser abgeben. Das im Vakuum getrocknete Produkt schmilzt bei 157°—158°.

Das gleiche Produkt wird erhalten, wenn man freies Nitroacetamid, zur Regelung der Reaktion in etwas Äther suspendiert, mit etwas mehr als einem Molekül Thionylchlorid bei etwa 50° behandelt, bis keine Gasentwicklung mehr statthat. Man kann dann nach dem Abdunsten des überschüssigen Thionylchlorids den Rückstand direkt aus Wasser umkristallisieren.

II. Aus Methazonsäure und Thionylchlorid.

1 g Methazonsäure wird in etwa 10 ccm wasserfreiem Äther gelöst und hierzu unter Kühlung mit Wasser 1,3 g Thionylchlorid gegeben. Das Reaktionsgemisch bleibt in einem verschlossenen Gefäße so lange bei gewöhnlicher Temperatur bei hellem Lichte (am besten in direktem Sonnenlicht) stehen, bis die nach und nach ausfallenden, an den Wandungen des Gefäßes haftenden, drusenförmigen, bräunlichen Kristalle sich nicht mehr vermehren, was je nach der Jahreszeit einige Tage bis 3 Wochen lang dauert. Man gießt den Äther ab und verdunstet ihn im Schwimmexsikkator, wodurch man noch eine weitere Menge des Körpers erhält, und kristallisiert das Ganze aus heißem Wasser um. Schmelzpunkt 157°—158°.

III. Aus Nitroacetamid und Chlorwasserstoff.

1 g Nitroacetamid wird in etwa 250 g trockenem Äther suspendiert; dabei löst sich der größte Teil des Nitroacetamids auf. In den Äther wird unter Kühlung mit Eiswasser bis zur Sättigung trockner Chlorwasserstoff geleitet und das Ganze 2—3 Tage lang sich selbst überlassen. Daß Reaktion eingetreten ist, erkennt man schon daran, daß auch das zuerst ungelöste Amid sich nach wenigen Stunden gelöst hat. Nach dem Eindunsten des Äthers braucht der Rückstand nur aus Wasser umkristallisiert zu werden. Schmelzpunkt = 162°.

IV. Aus Nitroacetonitril und Chlorwasserstoff.

Die Darstellung geschieht ganz analog der aus Nitroacetamid durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine ätherische Lösung von Nitroacetonitril.

Während die Ausbeute bei der ersten Darstellungsmethode sehr gering ist, ist sie bei den drei übrigen recht gut.

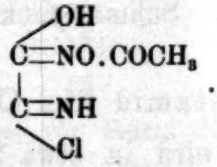
0,1885 g Substanz gaben 0,1332 g CO_2 und 0,0475 g H_2O.
0,1389 g Substanz gaben 0,0970 g CO_2 und 0,0338 g H_2O.
0,2270 g Substanz gaben 45,4 ccm N bei 21° und 756 mm.
0,1161 g Substanz gaben 0,1342 g AgCl.

	Berechnet für $C_2H_3O_2N_2Cl$:	Gefunden:	
C	19,60	19,27	19,06 %
H	2,45	2,80	2,70 „
N	22,87	22,60	— „
Cl	28,94	28,59	— „.

Der Körper löst sich leicht in Methyl- und Äthylalkohol, weniger leicht in Wasser und Aceton, schwer in Äther und ist fast unlöslich in Benzol und Ligroin. Seine wäßrige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine schöne, tiefrote Färbung. In Soda löst er sich unter Kohlendioxydentwicklung.

Wird zu seiner wäßrigen Lösung konzentrierte Kupferacetatlösung und dann vorsichtig Tropfen für Tropfen Ammoniak zugegeben, so fällt das Kupfersalz als flockiger Niederschlag aus.

Acetyl-β-hydroxamoxalsäureimidchlorid,



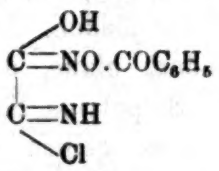
0,5 g Imidchlorid werden in etwa 5 ccm Essigsäureanhydrid gelöst und schnell bis zum beginnenden Sieden erhitzt; es scheidet sich beim Erkalten ein weißer Körper aus, der abfiltriert, mit wenig Essigsäureanhydrid gewaschen, auf Ton getrocknet und mehrfach aus Toluol umkristallisiert wird. Schmelzpunkt = 131°. Ausbeute an reinem Produkt etwa 30% der Theorie.

0,1266 g Substanz gaben 0,1344 g CO_2 und 0,0359 g H_2O.
0,1205 g Substanz gaben 18 ccm N bei 21° und 758 mm.

	Berechnet für $C_4H_5O_2N_2Cl$:	Gefunden:
C	29,18	28,95 %
H	3,04	3,15 „
N	17,02	16,96 „.

Der Körper ist sehr leicht löslich in Alkohol, leicht in Wasser, Chloroform und Aceton, wenig löslich in kaltem und sehr leicht löslich in heißem Toluol, kaum löslich in Äther und unlöslich in Ligroin. Seine wäßrige Lösung gibt mit Eisenchlorid keine Färbung.

Benzoyl-β-hydroxamoxalsäureimidchlorid,



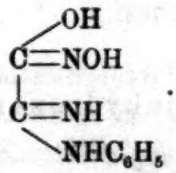
0,5 g Imidchlorid werden mit 5 ccm Benzoylchlorid schnell bis zum beginnenden Sieden erhitzt; beim Erkalten fällt ein rein weißer Körper aus, der nach dem Trocknen auf Ton und Umkristallisieren aus Wasser bei 169° schmilzt. Bei längerem Erwärmen des Reaktionsgemisches wird die Ausbeute wesentlich herabgesetzt.

0,1039 g Substanz gaben 0,1819 g CO_2 und 0,0301 g H_2O.

	Berechnet für $C_9H_7O_3N_2Cl$:	Gefunden:
C	47,67	47,75 %
H	3,09	3,22 „.

Der Körper löst sich sehr leicht in Alkohol, Chloroform und Aceton, wenig in kaltem, leicht dagegen in heißem Wasser und Benzol, sehr schwer in Äther und gar nicht in Ligroin. Die wäßrige Lösung gibt mit Eisenchlorid keine Färbung.

β-Hydroxamoxalphenylamidin,



Eine wäßrige Lösung von 1 g Imidchlorid liefert bei kräftigem Schütteln mit 0,8 g (Theorie = 0,7 g) Anilin nach kurzer Zeit einen weißen, festen Körper, der nach dem Filtrieren aus Wasser umkristallisiert wird. Dabei darf nicht zu lange er-

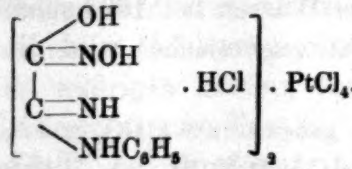
wärmt werden, da sonst Zersetzung unter Entwicklung von Carbylamin eintritt. Schmelzp. = 185°. Ausbeute an reinem Produkt = 34% der Theorie.

0,0591 g Substanz gaben 0,1164 g CO_2 und 0,0285 g H_2O.
0,0262 g Substanz gaben 5,4 ccm N bei 19° und 758 mm.

	Berechnet für $C_9H_9O_2N_3$:	Gefunden:
C	53,68	53,71 %
H	5,03	5,34 „
N	23,46	23,63 „.

Der Körper löst sich schwer in kaltem und leicht in heißem Alkohol uud Wasser; in Äther, Chloroform und Benzol ist er auch in der Hitze schwer löslich. Die wäßrige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine schöne, blaue, die alkoholische Lösung eine braune Färbung. — Salpetrige Säure reagiert mit dem Amidin unter Bildung eines gelben Körpers, der sich in Alkalien mit intensiv violetter Farbe löst.

Platinchloriddoppelverbindung des β-Hydroxamoxalphenylamidinchlorhydrats.

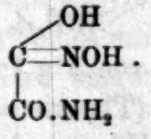


0,2 g Imidchlorid und 0,42 g Platinchlorid werden mit 1,8 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1,100[1]) versetzt. Es wird einige Minuten lang erhitzt, bis die Lösung ganz klar geworden ist. Beim Erkalten scheiden sich dann schöne, gelbe Kristalle aus, die nach dem Abfiltrieren mit sehr wenig Wasser gewaschen werden.

0,1144 g Substanz gaben 0,0306 g Pt.

	Berechnet für $C_{16}H_{20}O_4N_8Cl_6Pt$: (Mol.-Gew. = 768)	Gefunden:
Pt	25,39	26,75 %.

β-Oxaminhydroxamsäure,



[1]) Nur bei ganz genauer Befolgung der Vorschrift gelingt die Darstellung der Platinverbindung.

Wie schon im theoretischen Teil gesagt wurde, konnte für die β-Oxaminhydroxamsäure eine gute Darstellungsweise bisher nicht gefunden werden, besonders da zugleich mit ihr häufig eine Reihe anderer, schwer trennbarer Substanzen mitentstehen. Die folgenden Angaben ergeben die relativ besten Resultate, sind jedoch noch nicht als feste Vorschrift anzusehen.

0,2 g β-Hydroxamoxalsäureimidchlorid werden in möglichst wenig Wasser gelöst; diese Lösung wird auf dem Wasserbade am Rückflußkühler eine Stunde lang erhitzt; nach dem Erkalten wird im Schwimmexsikkator über Schwefelsäure sehr stark eingedunstet, das ausgeschiedene Produkt abfiltriert und durch zweimaliges Umkristallisieren aus Wasser gereinigt. Man erhält 0,1 g β-Oxaminhydroxamsäure vom Schmelzpunkt = 137°.

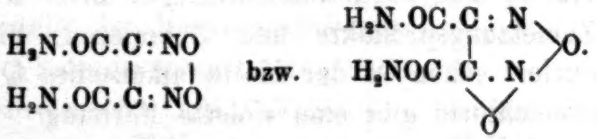
0,0731 g Substanz gaben 0,0637 g CO_2 und 0,0255 g H_2O.
0,0495 g Substanz gaben 12 ccm N bei 21° und 750 mm.

	Berechnet für $C_2H_4O_3N_2$:	Gefunden:
C	23,07	23,77 %
H	3,85	3,91 „
N	26,93	27,22 „.

Der Körper ist in allen gebräuchlichen Solvenzien unlöslich; in kaltem Wasser ist er schwer, in heißem sehr leicht löslich. Eisenchlorid erzeugt in der wäßrigen Lösung eine blutrote Farbe. Beim Erhitzen auf dem Spatel oder im Schmelzpunktsröhrchen zersetzt er sich unter Verpuffung.

Das Kupfersalz der Säure entsteht als grüner, flockiger Niederschlag in gleicher Weise wie beim Imidchlorid.

Dinitrosoperoxyd des Succinamids,



0,2 g β-Hydroxamoxalsäureimidchlorid werden in heißem Wasser gelöst und die Lösung an der Luft stehen gelassen. Nach zwei Tagen fallen Kristalle aus vom Schmelzpunkt 209°, der nach mehrmaligem Umkristallisieren bis auf 211° steigt. (Weitere Reinigung war wegen zu geringer Menge ausgeschlossen.) Schmelzpunkt des Dinitrosoperoxyds des Succinamids in der Literatur angegeben zu 216°.

0,0602 g Substanz gaben 16,5 ccm N bei 19° und 760 mm.
0,0345 g Substanz gaben 9,6 ccm N bei 20° und 758 mm.

	Berechnet für $C_4H_4O_4N_4$:	Gefunden:	
N	32,56	31,52	31,76 %.

Der Körper löst sich leicht in konzentrierter Schwefelsäure und wird durch Wasser wieder ausgefällt.

Phenylnitroäthenylamidoxim,

$$C_6H_5.CH(NO_2).C\begin{matrix}NOH\\ \diagup\\ \diagdown\\ NH_2\end{matrix}.$$

(Mitbearbeitet von C. Benedek.)

1 Molekül aci-Phenylnitroacetonitrilnatrium, dargestellt nach der Methode von Wislicenus[1]) aus Benzylcyanid, Äthylnitrat, Natrium und Alkohol, wird in möglichst wenig Wasser gelöst und mit einer konzentrierten, wäßrigen Lösung von etwas mehr als 1 Molekül Hydroxylaminchlorhydrat bei Zimmertemperatur zusammengebracht. Sofort fallen reichlich weiße Kristalle aus, die abfiltriert und auf Ton gepreßt werden. Zur Reinigung werden sie in Äther gelöst, mit Ligroin versetzt und der Äther dann durch Abdunsten im Vakuum entfernt. Es resultieren dabei schöne, weiße Kristalle vom Schmelzpunkt = 125°.

Der Körper ist leicht löslich in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol und Aceton, schwerer löslich in Äther und unlöslich in Ligroin, Benzol und Toluol. In geschlossenen Gefäßen zersetzt er sich nach wenigen Tagen unter Bildung gasförmiger Zersetzungsprodukte und Schmieren; die wäßrige Lösung reduziert schon in der Kälte alkalisches Quecksilberchlorid. Eisenchlorid gibt eine violette Färbung.

0,1540 g Substanz gaben 0,2745 g CO_2 und 0,0659 g H_2O.
0,2036 g Substanz gaben 39,3 ccm N bei 18° und 740 mm.

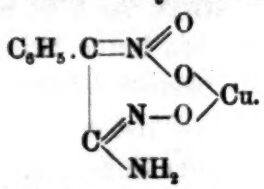
	Berechnet für $C_8H_9O_3N_3$:	Gefunden:
C	49,23	48,62 %
H	4,62	4,76 „
N	21,54	21,67 „.

---

[1]) Wislicenus, Ber. 35, 1755 (1902).

Das Chlorhydrat entsteht beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die ätherische Lösung des Amidoxims in Form weißer, bei 153° schmelzender Kristalle.

aci-Phenylnitroäthenylamidoximkupfer,

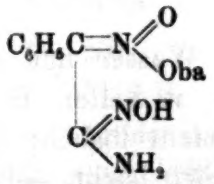


Zu einer konzentrierten, wäßrigen Lösung von 1 g aci-Phenylnitroacetonitrilnatrium wird eine konzentrierte, wäßrige Lösung von 0,3 g Natriumkarbonat und 0,4 g Hydroxylaminchlorhydrat gegeben. Die so entstandene Lösung von aci-Phenylnitroäthenylamidoximnatrium wird mit Kupfersulfatlösung versetzt, worauf sich das Kupfersalz als hellgrüner, in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslicher Niederschlag abscheidet.

0,2262 g Substanz gaben 0,1038 g CNSCu.

	Berechnet für $C_8H_7O_3N_3Cu$:	Gefunden:
Cu	24,79	24,00 %.

aci-Phenylnitroäthenylamidoximbaryum,

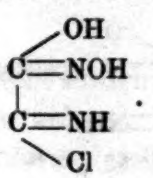


Die wie beim Kupfersalz hergestellte Lösung des Natriumsalzes wird mit Chlorbaryumlösung versetzt. Es fallen sofort weiße Kristalle des Baryumsalzes aus.

0,1182 g Substanz gaben 0,0514 g $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{16}H_{16}O_6N_6Ba$:	Gefunden:
Ba	26,15	25,60 %.

α-Hydroxamoxalsäureimidchlorid,



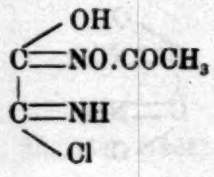
In eine Lösung von 7 g Methazonsäure in etwa 150 ccm Äther wird trockner Chlorwasserstoff eingeleitet, indem zugleich am Rückflußkühler mit aufgesetztem Chlorcalciumrohre auf dem Wasserbade znm Sieden erwärmt wird. Ist die Lösung mit Chlorwasserstoff gesättigt, so hört man mit dem Einleiten auf, erwärmt aber noch eine halbe Stunde lang weiter. Dann wird das Ganze bis zum nächsten Tage sich selbst überlassen. Dabei schlägt die Farbe der Lösung von gelb in hellrot um. Von ein wenig dunkelbrauner Substanz, die sich am Boden des Gefäßes abgesetzt hat, wird abfiltriert und das Filtrat auf dem Dampfbade eingedampft. Es resultiert ein brauner Rückstand, der, auf Ton gepreßt und aus Toluol mehrfach umkristallisiert, zu einer gelblich-weißen, stark zum Niesen reizenden, kleinkristallinen Substanz wird, die bei 173°—174° unter Zersetzung schmilzt.

0,1111 g Substanz gaben 0,0797 g CO_2 und 0,0279 g H_2O.
0,1477 g Substanz gaben 29,5 ccm N bei 26° und 762,5 mm.
0,1113 g Substanz gaben 0,1298 g AgCl.

	Berechnet für $C_2H_3O_2N_2Cl$:	Gefunden:
C	19,59	19,56 %
H	2,45	2,79 „
N	22,87	22,26 „
Cl	28,98	28,87 „.

Der Körper ist in Wasser und Alkohol sehr leicht, in Äther und Aceton leicht, in kaltem Benzol und Toluol kaum und in Petroläther gar nicht löslich; in heißem Benzol und Toluol löst er sich ziemlich leicht. — Die wäßrige und alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid Braunfärbung. Beim Behandeln mit salpetriger Säure und nachherigem Alkalischmachen tritt die rote Farbe der Erythronitrolate nicht auf. Mit Phenyldiazoniumsulfat entsteht kein Hydrazon. Kupferacetatlösung liefert einen grünlich-braunen Niederschlag des Kupfersalzes.

Actyl-α-hydroxamoxalsäureimidchlorid,



0,5 g Imidchlorid werden mit 1 ccm Acetanhydrid etwa 5 Minuten lang auf 50°—60° erhitzt. Zuerst tritt klare Lösung ein, bald aber beginnen sich in der heißen Lösung Kristalle abzuscheiden. Nach dem Erkalten wird die fast feste Masse auf Ton gepreßt und aus Wasser umkris allisiert. — Der Körper beginnt bei etwa 130° zu sintern, sintert langsam immer weiter zusammen und schmilzt schließlich bei 165°.

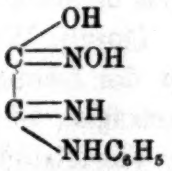
0,1194 g Substanz gaben 0,1289 g CO_2 und 0,0871 g H_2O.
0,1017 g Substanz gaben 0,0879 g AgCl.

	Berechnet für $C_4H_5O_3N_2Cl$:	Gefunden:
C	29,18	29,44 %
H	3,04	3,45 „
Cl	21,50	21,39 „.

Der Körper ist löslich in Äther, wenig löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, sehr wenig in Benzol und gar nicht in Ligroin. Mit Eisenchlorid gibt die wäßrige Lösung nur eine geringe Rotfärbung, die beim Erhitzen zunimmt und offenbar auf hydrolytischer Spaltung beruht.

Das Acetylprodukt reizt ebenfalls zum Niesen.

α-Hydroxamoxalphenylamidin,



1 g α-Hydroxamoxalsäureimidchlorid wird in 15 ccm Wasser gelöst und dazu 3 g Anilin unter kräftigem Schütteln gegeben. Schon nach ganz kurzer Zeit bildet sich ein weißer Niederschlag, der nach einigem Stehen abgesaugt und auf Ton getrocknet wird. Nach dem Umkristallisieren aus Benzol schmilzt der Körper bei 136°—137°.

0,1033 g Substanz gaben 0,2021 g CO_2 und 0,0501 g H_2O.
0,1224 g Substanz gaben 25,3 ccm N bei 19° und 759 mm.

	Berechnet für $C_8H_9O_2N_3$:	Gefunden:
C	53,63	53,37 %
H	5,03	5,39 „
N	23,46	23,79 „.

Der Körper ist sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Essigester und Aceton, wenig in kaltem, leicht in heißem Wasser, Benzol, Toluol und Chloroform, unlöslich in Schwefelkohlen-

stoff und Ligroin. — Die wäßrige und die alkoholische Lösung geben mit Eisenchlorid eine blaue Färbung, die in alkoholischer Lösung nach einiger Zeit in Oliv umschlägt. — Beim Erwärmen der Substanz mit Wasser oder verdünntem Alkali tritt Geruch nach Phenylcarbylamin auf. Erwärmen mit Säuren liefert Anilin und Hydroxylamin; letzteres wurde durch die Bildung von Benzhydroxamsäure beim Schütteln mit Benzoylchlorid in essigsaurer Lösung nachgewiesen. — Salpetrige Säure liefert einen gelben, Wolle intensiv anfärbenden Körper, der sich in Alkalien mit schöner, violetter Farbe löst.

Ein Versuch, ein acetyliertes Amidin durch Einwirkung von Anilin auf den Acetylkörper zu erhalten, führte nicht zum Ziele. Durch die alkalische Wirkung des Anilins wurde der Acetylrest abgespalten und es resultierte nichtacetyliertes α-Hydroxamoxalphenylamidin.

α-Methazonsäureanhydrid, $C_4H_4N_4O_4$.

3 g völlig trockene Methazonsäure[1]) werden im Laufe von etwa 20 Minuten in 12 g konzentrierte Schwefelsäure, die sich in einem weiten Reagenzglas befindet, unter Schütteln gegeben, worin sie sich auflösen. Durch Wasserkühlung sorgt man dafür, daß die Temperatur der Lösung stets zwischen 30° und 40° beträgt. Ist alles eingetragen, so läßt man zur Beendigung der Reaktion noch eine Viertelstunde lang in Wasser von Zimmertemperatur stehen und gießt dann in etwa 30 ccm Eiswasser. Sofort fällt ein gelblich-weißer Niederschlag aus, der nach dem Abfiltrieren und Umkristallisieren aus Wasser, wobei ein längeres Erhitzen durchaus zu vermeiden ist, in Form schöner, derber Kristalle vom Schmelzpunkt 168° vorliegt.

0,1048 g Substanz gaben 0,1073 g CO_2 und 0,0247 g H_2O.
0,1481 g Substanz gaben 42,3 ccm N bei 22° und 766 mm.

	Berechnet für $C_4H_4O_4N_4$:	Gefunden:
C	27,91	27,93 %
H	2,33	2,62 „
N	32,56	32,61 „ .

Mol.-Gew.-Bestimmung in Aceton nach der Siedemethode: ($k = 18{,}32$).
0,2736 g Substanz in 16,68 g Aceton gaben = 0,167°.

	Berechnet für $C_4H_4O_4N_4$:	Gefunden:
M	172	180.

[1]) Mehr Methazonsäure auf einmal zu verarbeiten, ist nicht ratsam.

Der Körper ist in Alkohol, Aceton und heißem Wasser leicht, in Äther ziemlich leicht, in kaltem Wasser wenig und in Chloroform und Benzol gar nicht löslich. Auf dem Spatel in die Flamme gebracht, verbrennt er unter schwacher Verpuffung. Beim trocknen Erhitzen im Reagenzglase zersetzt er sich explosionsartig unter Feuererscheinung. In verdünnten Alkalien und Ammoniak ist er leicht löslich, Säuren fällen ihn unverändert wieder aus. Beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure tritt Abspaltung von Hydroxylamin ein (Nachweis durch die Bildung von Benzhydroxamsäure). Mit fuchsinschwefliger Säure tritt beim Erwärmen der wäßrigen Lösung intensive Violettfärbung ein.

Natriumsalz: Die alkoholische Lösung von einem Molekül α-Methazonsäureanhydrid wird mit zwei Atomen Natrium versetzt. In demselben Maße, wie sich das Natrium auflöst, scheidet sich das Natriumsalz des Methazonsäureanhydrids in Form eines gelben Körpers aus, der abfiltriert, mit Alkohol gewaschen und auf Ton getrocknet wird. In trocknem Zustand explodiert er in der Flamme ziemlich heftig.

0,1375 g Substanz gaben 0,0865 g Na_2SO_4.
0,1176 g Substanz gaben 0,0736 g Na_2SO_4.

	Berechnet für $C_4H_2O_4N_4Na_2$:	Gefunden:	
Na	21,29	20,38	20,27 %.

Beim Eintragen des Salzes in wenig verdünnte Salzsäure resultiert wieder α-Methazonsäureanhydrid. Die wäßrige Lösung gibt mit Natriumnitrit, Schwefelsäure und Alkali bei vorsichtigem Arbeiten unter guter Kühlung eine rote Färbung.

Silbersalz: α-Methazonsäureanhydrid wird in Äther gelöst und in die Lösung trockenes Ammoniakgas eingeleitet. Es fällt ein Ammonsalz in weißen Kristallen, das mit Eisenchlorid zuerst eine braune Färbung gibt, die bald heller wird, indem ein farbloser Körper ausfällt. Die wäßrige Lösung dieses Ammonsalzes gibt mit Silbernitrat einen weißen Niederschlag des Silbersalzes, das in trocknem Zustande auf der Flamme verpufft.

0,0935 g Substanz gaben 0,0470 g AgCl.

	Berechnet für $C_4H_3O_4N_4Ag$:	Gefunden:
Ag	38,71	37,84 %.

Phenylhydrazon des α-Methazonsäureanhydrids, $C_4H_2O_4N_4.NNHC_6H_5$.

Die wäßrige Lösung des α-Methazonsäureanhydridnatriums wird unter Kühlung mit einer Lösung von Phenyldiazoniumchlorid versetzt, bis kein Niederschlag mehr ausfällt. Das ent-

stehende, feste Produkt, ein grünlich-gelber Körper, wird abfiltriert, mit Wasser mehrfach ausgewaschen und auf Ton gepreßt. Es läßt sich nicht kristallisieren, da es sich auch bei nur schwachem Erwärmen in allen Lösungsmitteln zersetzt. In verdünntem Natron ist es löslich mit rötlich-gelber Farbe; mit Säuren fällt es aus. Konzentrierte Schwefelsäure löst es mit oliv-grüner Farbe; Verdünnen mit Wasser läßt es wieder ausfallen. Wolle wird aus der warmen, wäßrigen Lösung gelb angefärbt. In der Flamme verbrennt es plötzlich, doch ohne Verpuffung.

Analyse des Rohproduktes:

0,0972 g Substanz gaben 23,0 ccm N bei 16° und 749 mm.

	Berechnet für $C_{10}H_8O_4N_6$:	Gefunden:
N	30,44	27,18 %.

Dibenzoylprodukt aus α-Methazonsäureanhydrid, $C_4H_2O_4N_4.(COC_6H_5)_2$.

1,45 g α-Methazonsäureanhydrid werden nach und nach in 5 g Benzoylchlorid eingetragen, das auf offener Flamme so erhitzt wird, daß eine ziemlich heftige Chlorwasserstoffentwicklung statthat. Hört die Chlorwasserstoffentwicklung trotz stärkeren Erhitzens auf, so läßt man die Flüssigkeit, in der schon etwas feste Substanz enthalten ist, erkalten, preßt den entstehenden, dicken Brei auf Ton und kristallisiert den Rückstand aus Benzol um. Weiße Kriställchen vom Schmelzpunkt 184°—185°.

0,1014 g Substanz gaben 0,2106 g CO_2 und 0,0287 g H_2O.
0,1295 g Substanz gaben 16,7 ccm N bei 19° und 768 mm.

	Berechnet für $C_{18}H_{12}O_6N_4$:	Gefunden:
C	56,84	56,63 %
H	3,16	3,15 „
N	14,73	14,98 „.

Der Körper ist sehr wenig löslich in kaltem und ziemlich löslich in heißem Chloroform, Benzol und Toluol; in Wasser, Alkohol und Äther ist er auch in der Hitze unlöslich. Verdünntes Natron löst ihn nicht.

β-Methazonsäureanhydrid, $C_4H_4O_4N_4$.

10 g α-Methazonsäureanhydrid werden mit 30 ccm Wasser 7 Minuten lang am Rückflußkühler gekocht und filtriert, das

Filtrat wird rasch abgekühlt und der dabei entstehende Niederschlag aus wenig Wasser unter Vermeidung längeren Erwärmens umkristallisiert. Man erhält 1,2 g β-Methazonsäureanhydrid vom Schmelzpunkt 110°—111°, der sich beim nochmaligen Umkristallisieren nicht mehr ändert. Der Körper ist so nicht ganz rein; um ihn völlig zu reinigen, muß man ihn in wenig verdünntem Natron lösen und mit verdünnter Salzsäure ausfällen. Er schmilzt dann bei 121°—122°.

0,1113 g Substanz gaben 0,1131 g CO_2 und 0,0227 g H_2O.
0,0874 g Substanz gaben 0,0898 g CO_2 und 0,0183 g H_2O.
0,1290 g Substanz gaben 35,8 ccm N bei 18° und 765 mm.

	Berechnet für $C_4H_4O_4N_4$:	Gefunden:	
C	27,91	27,72	28,02 %
H	2,33	2,27	2,33 „
N	32,56	32,28	— „.

Der Körper ist nicht sehr löslich in kaltem, sehr leicht aber in heißem Wasser und Alkohol; in Äther löst er sich auch in der Wärme wenig und in Chloroform und Benzol ist er unlöslich. Die wäßrige Lösung gibt mit fuchsinschwefliger Säure in der Kälte eine schwache Violettfärbung, die schon bei schwachem Erwärmen intensiv wird. Mit Eisenchlorid entsteht eine braunrote Färbung.

Gegen wäßrige Natronlauge verhält sich der Körper wie eine einbasische Säure:

0,3471 g Substanz verbrauchten 20,65 ccm 10/n-Natronlauge.
Berechnet für $C_4H_3O_4N_4Na$ = 20,18 ccm.

Produkt aus Methazonsäureanhydrid und Anilin, $C_4H_3N_3O_3{:}NC_6H_5$.

Eine konzentrierte Lösung von einem Molekül α-Methazonsäureanhydrid und einem Molekül salzsauren Anilins in Wasser wird zum Sieden erhitzt, bis sich die nach einiger Zeit ausfallenden, gelben Flocken nicht mehr vermehren. Die Substanz schießt aus Alkohol in wunderschönen, goldgelben Kristallen vom Schmelzpunkt 122° an. Sie löst sich sehr leicht in Chloroform und Benzol, leicht in Äther, wenig in kaltem, leicht in heißem Alkohol und ist auch in heißem Wasser nur wenig löslich. Wolle wird gelb angefärbt.

0,1006 g Substanz gaben 0,1898 g CO_2 und 0,0311 g H_2O.
0,1716 g Substanz gaben 36,2 ccm N bei 16° und 756 mm.

	Berechnet für $C_{10}H_8O_3N_4$:	Gefunden:
C	51,72	51,47 %
H	3,45	3,44 „
N	24,14	24,47 „.

Produkt aus Methazonsäureanhydrid und o-Toluidin $C_4H_3O_3N_3:NC_6H_4.CH_3$,

wird in gleicher Weise beim Kochen äquimolekularer Mengen von α-Methazonsäureanhydrid, o-Toluidin und Salzsäure gewonnen. Aus Alkohol schöne, gelbe Kriställchen vom Zersetzungspunkt 178°—179°, die sich in Alkali mit gelber Farbe lösen. Der Körper ist wenig löslich in kaltem, ziemlich leicht dagegen in heißem Alkohol, Aceton, Chloroform und Benzol; Wasser löst ihn auch in der Hitze nur wenig; in Äther ist er fast unlöslich. Wolle wird gelb angefärbt.

0,1009 g Substanz gaben 0,1972 g CO_2 und 0,0368 g H_2O.

	Berechnet für $C_{11}H_{10}O_3N_4$:	Gefunden:
C	53,67	53,32 %
H	4,07	4,05 „.

Produkt aus Methazonsäureanhydrid und p-Toluidin, $C_4H_3O_3N_3:NC_6H_4.CH_3$,

wird in gleicher Weise wir die Orthoverbindung als gelber Körper erhalten, der aus Alkohol in orangefarbenen Nadeln vom Schmelzpunkt 141° anschießt. Er ist wenig löslich in kaltem, leicht löslich in heißem Alkohol und Benzol. Wasser löst auch in der Wärme nur wenig. In verdünntem Alkali ist er mit gelber Farbe leicht löslich. Wolle wird orange angefärbt.

0,1302 g Substanz gaben 26,3 ccm N bei 21° und 761 mm.

	Berechnet für $C_{11}H_{10}O_3N_4$:	Gefunden:
N	22,77	23,03 %.

Produkt aus Methazonsäureanhydrid und Anthranilsäure, $C_4H_3O_3N_3:NC_6H_4.COOH$,

wird ebenso durch Erhitzen von α-Methazonsäureanhydrid und Anthranilsäurechlorhydrat in Form grün-gelber Flocken erhalten, die aus Alkohol in grün-gelben Kriställchen vom Zersetzungspunkt 226° kristallisieren. Die Substanz ist wenig löslich in kaltem, leicht in heißem Alkohol. Wasser, Chloroform

und Benzol lösen auch in der Wärme nur wenig. Verdünntes Natron löst mit grün-gelber Farbe.

0,1135 g Substanz gaben 19,6 ccm N bei 17° und 769 mm.

	Berechnet für $C_{11}H_8O_5N_4$:	Gefunden:
N	20,29	20,30 %.

Produkt aus Methazonsäureanhydrid und p-Phenylendiamin, $C_4H_3O_3N_3{:}NC_6H_4N{:}C_4H_3O_3N_3$,

wird ebenso aus α-Methazonsäureanhydrid und p-Phenylendiaminchlorhydrat erhalten. Dabei scheidet sich zuerst ein gelblicher Körper aus, der dann über Orange in Rot übergeht. Vielleicht entspricht der gelbe Körper der Formel $C_4H_3O_3N_3{:}NC_6H_4NH_2$, der durch weitere Einwirkung von Methazonsäureanhydrid dann den roten von der Form $C_4H_3O_3N_3{:}NC_6H_4N{:}C_4H_3O_3N_3$ bildet.

Aus Nitrobenzol kommt der Körper in ganz kleinen, roten Kristallen heraus. Bei etwa 200° beginnen diese sich dunkel zu färben; bei langsamem Erhitzen sind sie bei 285° noch nicht geschmolzen; bei raschem Erhitzen zersetzen sie sich bei etwa 220° momentan unter Entwicklung eines weißen Rauches. — In Wasser und den gebräuchlichen organischen Solvenzien ist der Körper nur wenig löslich; Äthylbenzoat und Nitrobenzol lösen ihn in der Kälte wenig, beim Erhitzen ziemlich leicht. Verdünntes Alkali löst leicht mit rötlich-gelber Farbe Wolle wird orange angefärbt.

0,0810 g Substanz gaben 0,1298 g CO_2 und 0,0212 g H_2O.

	Berechnet für $C_{14}H_{10}O_6N_6$:	Gefunden:
C	43,52	43,71 %
H	2,59	2,91 „.

Produkt aus Methazonsäureanhydrid und m-Phenylendiamin, $C_4H_3O_3N_3{:}NC_6H_4N{:}C_4H_3O_3N_3$,

entsteht aus α-Methazonsäureanhydrid und m-Phenylendiaminchlorhydrat als grünlich-gelber Körper, der aus heißem Nitrobenzol als gelber, amorpher Körper ausfällt. Bei 216° zersetzt er sich sehr plötzlich unter Entwicklung eines weißen Rauches. Der Körper ist stark elektrisch. Außer in heißem Nitrobenzol ist die Substanz in Wasser und allen organischen Lösungsmitteln unlöslich; verdünntes Alkali löst sie mit grüngelber Farbe.

0,0605 g Substanz gaben 0,0968 g CO_2 und 0,0150 g H_2O.

	Berechnet für $C_{14}H_{10}O_6N_6$:	Gefunden:
C	43,52	43,63 %
H	2,59	2,76 „.

Produkt aus Methazonsäureanhydrid und Wasser, $C_3H_3O_3N_3$.

2 g α-Methazonsäureanhydrid werden mit 10 ccm Wasser 20 Minuten lang am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt; beim Erkalten entsteht ein zu Boden sinkendes Öl, das ausgeäthert wird. Der Äther wird mit Chlorcalcium getrocknet, mit Tierkohle entfärbt und abgedunstet. Es hinterbleibt ein gelbes Öl, das durch Destillation auch im Vakuum nicht zu reinigen ist, da es sich auch bei schwachem Erwärmen zersetzt.

In alkoholischer Lösung gibt das Öl mit Eisenchlorid eine intensive Rotfärbung. Salpetrige Säure und Alkali liefert die rote Farbe der nitrolsauren Salze. — Die ätherische Lösung des Öles gibt beim Einleiten von trocknem Ammoniak ein Ammonsalz, das beim Aufbewahren sich unter Ammoniakentwicklung zersetzt und daher zur Analyse untauglich war. — Mit Eisenchlorid gibt die Lösung des Ammonsalzes in Wasser einen rotbraunen, mit Kupferacetat einen olivgrünen Niederschlag; Silbernitrat und Bleiacetat liefern gelbliche Fällungen.

Beim Versetzen der wäßrigen Lösung des Ammonsalzes mit Phenyldiazoniumchlorid entsteht ein Hydrazon, das beim Umkristallisieren aus Alkohol in orange-gelben Kriställchen erhalten wird, die bei 131° schmelzen.

0,0756 g Substanz gaben 0,1278 g CO_2 und 0,0206 g H_2O.
0,0930 g Substanz gaben 24,9 ccm N bei 22° und 761 mm.

	Berechnet für $C_9H_7O_3N_5$:	Gefunden:
C	46,34	46,12 %
H	3,00	3,03 „
N	30,04	30,39 „.

Aus der Analyse des Hydrazons ergibt sich die Zusammensetzung des Ausgangskörpers als $C_3H_3O_3N_3$. — Dasselbe Hydrazon wird erhalten, wenn man β-Methazonsäureanhydrid in möglichst wenig Ammoniak löst und dazu eine Lösung von Phenyldiazoniumchlorid fügt. Schmelzpunkt = 131°. Mischschmelzpunkt mit dem ersten Hydrazon = 131°.

0,0805 g Substanz gaben 21,2 ccm N bei 18,5° und 758 mm.

	Berechnet für $C_9H_7O_3N_5$:	Gefunden:
N	30,04	30,28 %.

Das Hydrazon ist in verdünntem Alkali leicht löslich mit roter Farbe; beim Verdünnen mit Wasser wird es ausgefällt. Wolle wird gelb angefärbt.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf halogenierte Säureamide.

(Mitbearbeitet von **C. Benedek, G. Kirchhoff** und **H. Grünupp.**)

I. Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Monochloracetamid.

Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Chloracetamid ist schon von Wallach[1]) untersucht worden. Er erhielt dabei eine Flüssigkeit, die er nicht destillieren konnte, und die, wie er sagt, bei Gegenwart von Luftfeuchtigkeit Neigung zum Kristallisieren zeigte. Dieser kristallisierte Körper konnte seinem Chlorgehalt nach nicht analog den von Wallach aus Di- und Trichloracetamid erhaltenen Verbindungen sein. In der Tat liegt nach meinen Untersuchungen in der Flüssigkeit das Monochloracetimidchloridphosphorigsäuredichlorid, und in dem kristallisierten Körper das Monochloracetamidphosphorigsäuredichlorid vor.

Monochloracetimidchloridphosphorigsäuredichlorid, $CH_2Cl.CCl:N.POCl_2$.

In einem mit Chlorcalciumrohr versehenen Kölbchen werden äquimolekulare Mengen trockenen Chloracetamids und Phosphorpentachlorids innig gemengt. Schon bei gewöhnlicher Temperatur tritt langsam Reaktion ein, die durch Erwärmen auf 60° beschleunigt wird. Nach $^1/_2$ Stunde entweicht kein Chlorwasserstoff mehr und es ist eine klare Flüssigkeit entstanden, die in einer Eiskochsalzkältemischung nicht erstarrt und sich beim Destillieren selbst im Vakuum zersetzt. Zur Analyse wurde daher das Rohprodukt verwendet.

---

[1]) Wallach, Ann. Chem. 184, 30 (1877).

0,3396 g Substanz gaben 0,1356 g CO_2 und 0,0402 g H_2O.
0,3194 g Substanz gaben 0,8040 g AgCl und 0,1494 g $Mg_2P_2O_7$.

	Berechnet für $C_2H_2ONCl_4P$:	Gefunden:
C	10,48	10,88 %
H	0,87	1,32 „
Cl	62,01	62,27 „
P	13,54	13,00 „.

Monochloracetamidphosphorigsäuredichlorid, $CH_2Cl.CO.NH.POCl_2$.

Wird das Monochloracetimidchloridphosphorigsäuredichlorid in einem mit Glaswolle verschlossenen Kolben der Lufteinwirkung ausgesetzt, so bilden sich allmählich unter Entweichen von Chlorwasserstoff neben sehr viel Schmieren wenig Kristalle, die mit dem Spatel aus den Schmieren entfernt, auf Ton abgepreßt und aus Benzol umkristallisiert werden. Die Ausbeute ist sehr gering, offenbar weil das entstandene Produkt durch Luftfeuchtigkeit leicht weiter zersetzt wird.

0,0854 g Substanz gaben 0,1736 g AgCl.

	Berechnet für $C_2H_3O_2NCl_3P$:	Gefunden:
Cl	50,60	50,27 %.

II. Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Dichloracetamid.

Dichloracetimidchloridphosphorigsäuredichlorid, $CHCl_2.CCl:N.POCl_2$,

ist schon von Wallach[1]) hergestellt, beschrieben und analysiert worden. Durch Einwirkung von Luftfeuchtigkeit habe ich daraus das

Dichloracetamidphosphorigsäuredichlorid, $CHCl_2.CO.NH.POCl_2$,

auf folgende Weise dargestellt: 1 Molekül Dichloracetamid und 1 Molekül Phosphorpentachlorid werden in einem mit Chlorcalciumrohr versehenen Kölbchen innig gemischt und im Schwefelsäurebade auf 50°—60° erwärmt bis zur Beendigung der Chlorwasserstoffentwicklung. Die resultierende Flüssigkeit wird warm in Ligroin gegossen (auf 2,5 g Amid etwa 50 ccm

[1]) Wallach, Ann. Chem. 184, 128 (1877).

Ligroin), von wenig Ungelöstem filtriert und das Filtrat an der Luft eingedunstet. Es resultieren weiße Kristalle, die durch Umkristallisieren aus heißem Benzol gereinigt werden; sie kristallisieren daraus in sehr schönen, farblosen Täfelchen vom Schmelzpunkt 112°—113°. Sie sind in Äther leicht, in Benzol, Chloroform in der Kälte wenig, in der Hitze sehr leicht und in Ligroin auch in der Hitze wenig löslich.

0,2490 g Substanz gaben 0,5800 g AgCl.

	Berechnet für $C_2H_2O_2NCl_4P$:	Gefunden:
Cl	57,95	57,62 %.

Dichloracetamidphosphorigsäurediäthylester, $CHCl_2.CO.NH.PO(OC_2H_5)_2$.

9 g Dichloracetamidphosphorigsäuredichlorid, in absolutem Alkohol gelöst, werden unter Eiskühlung mit einer absolutalkoholischen Lösung von 1,69 g Natrium zusammengegeben und stehen gelassen, bis die Auscheidung von Kochsalz aufgehört hat. Von diesem wird abfiltriert, das Filtrat im Schwimmexsikkator eingedunstet und die entstehende, gelblich-weiße Masse aus Wasser umkristallisiert, aus dem der Körper in prachtvollen, langen, weißen Nadeln vom Schmelzpunkt 72°—73° anschließt. Der Körper ist wenig löslich in kaltem Wasser und Petroläther, ziemlich löslich in Benzol und leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, in Äther und in heißem Wasser. Er löst sich leicht in verdünntem Natron und Ammoniak und wird durch Säuren daraus unverändert wieder gefällt. Die ammoniakalische Lösung gibt mit Platinchloridlösung einen gelben Niederschlag; mit Sodalösung entwickelt der Ester kein Kohlendioxyd.

0,1153 g Substanz gaben 0,1230 g AgCl.

	Berechnet für $C_6H_{12}O_4NCl_2P$:	Gefunden:
Cl	26,89	26,39 %.

Die Salzbildung des Esters kann dazu benutzt werden, ihn zu titrieren. Eine wäßrige Lösung von 0,1555 g verbrauchte 5,70 ccm 10/n-KOH; berechnet waren 5,89 ccm.

Dichloracetamidphosphorigsäuredianilid, $CHCl_2.CO.NH.PO(NH.C_6H_5)_2$.

Zu 1 Molekül Dichloracetamidphosphorigsäuredichlorid, in Äther gelöst, werden 4 Moleküle Anilin, ebenfalls in Äther

gelöst, gegeben. Es fällt ein weißer Niederschlag aus, der abfiltriert und in Wasser aufgenommen wird. Darin löst er sich zum größten Teile auf (Anilinchlorhydrat), zum Teil bleibt er als oben schwimmendes Öl ungelöst. Dies wird in Äther aufgenommen, mit Natriumsulfat getrocknet, mit dem ersten ätherischen Filtrat vereinigt und eingedunstet. Es hinterbleibt eine gelblich-weiße Masse, die aus Alkohol in weißen Nadeln vom Schmelzpunkt 219°—220° anschießt. — Der Körper ist leicht löslich in Aceton und heißem Methyl- und Äthylalkohol, wenig löslich in kaltem Alkohol und unlöslich in Wasser, Benzol und Ligroin.

Derselbe Körper entsteht, wenn man zu einer Ligroinlösung von 1 Molekül Dichloracetimidchloridphosphorigsäuredichlorid eine ätherische Lösung von 6 Molekülen Anilin fügt, den entstehenden Niederschlag abfiltriert, mit Wasser behandelt und das darin Unlösliche nach dem Trocknen auf Ton aus Alkohol umkristallisiert.

0,1070 g Substanz gaben 0,1814 g CO_2 und 0,0423 g H_2O.
0,1175 g Substanz gaben 0,0959 g AgCl.
0,1873 g Substanz gaben 0,1495 g AgCl.

	Berechnet für $C_{14}H_{14}O_2N_3Cl_2P$:	Gefunden:		
C	46,92	46,23	—	%
H	3,91	4,39	—	„
Cl	19,90	20,18	19,75	„.

Dichloracetamidphosphorigsäure-bis-phenylhydrazid, $CHCl_2.CO.NH.PO(NH.NH.C_6H_5)_2$.

Zu einer ätherischen Lösung von 1 Molekül Dichloracetamidphosphorigsäuredichlorid werden nach und nach 4 Moleküle Phenylhydrazin, ebenfalls in Äther gelöst, gegeben. Nach $^1/_2$ stündigem Stehen wird der entstandene Niederschlag abfiltriert, mit Wasser digeriert (auf 1,2 g des Dichlorids etwa 100 ccm Wasser), das Ungelöste abfiltriert, mit Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet. Beim Umkristallisieren aus Alkohol resultieren weiße Kriställchen, die bei 190° unter Zersetzung schmelzen. Die Verbindung löst sich leicht in heißem Methyl- und Äthylalkohol, wenig in kaltem Alkohol sowie in Äther und ist unlöslich in Wasser, Benzol und Ligroin.

0,1432 g Substanz gaben (CO_2-Apparat zerbrach) 0,0547 g H_2O.
0,1169 g Substanz gaben 0,0860 g AgCl und 0,0321 g $Mg_2P_2O_7$.

	Berechnet für $C_{14}H_{16}O_2N_3Cl_2P$:	Gefunden:
H	4,13	4,24 %
Cl	18,30	18,20 „
P	7,99	7,63 „.

III. Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Trichloracetamid.

Trichloracetimidchloridphosphorigsäuredichlorid,
$CCl_3.CCl{:}N.POCl_2$,
hat ebenfalls Wallach[1]) beschrieben und analysiert. Durch Einwirkung von Luftfeuchtigkeit entsteht daraus

Trichloracetamidphosphorigsäuredichlorid,
$CCl_3.CO.NH.POCl_2$,
anf folgende Weise:

Äquimolekulare Mengen von Trichloracetamid und Phosphorpentachlorid werden nach innigem Mischen in einem mit Chlorcalciumrohr versehenen Kölbchen im Schwefelsäurebade zunächst auf 70°—80°, später auf 90°—95° erhitzt bis zum Aufhören der Chlorwasserstoffentwicklung. Es entsteht eine fast klare Lösung, die heiß in Ligroin (auf 3,2 g Amid etwa 50 ccm) gegossen wird. Von wenig Ungelöstem wird filtriert und das Filtrat an der Luft eingedunstet. Es resultieren weiße Kriställchen, die aus heißem Ligroin in schönen, glänzenden, weißen Nadeln herauskommen. Schmelzpunkt 146°—148°. — Der Körper löst sich leicht in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol, Äther, Chloroform und Benzol, in Schwefelkohlenstoff und Ligroin in der Kälte schwer, sehr leicht in der Hitze.

0,2365 g Substanz gaben 0,6064 g AgCl.

	Berechnet für $C_2HO_2NCl_4P$:	Gefunden:
Cl	63,51	63,24 %.

Alle Versuche, aus Trichloracetamidphosphorigsäuredichlorid mit Wasser die zugehörige Säure zu erhalten, mißlangen. Ob man Luftfeuchtigkeit darauf einwirken ließ, oder ob man es in viel Wasser eintrug, stets resultierten neben Phosphorsäure weiße Kristalle, die nach Löslichkeit, Schmelzpunkt (Gef. 140°—141°) und Analyse Trichloacetamid waren.

[1]) Wallach, Ann. Chem. 184, 23 (1877).

	Berechnet für $CCl_3.CO.NH_2$:	Gefunden:	
Cl	65,55	65,43	65,34 %

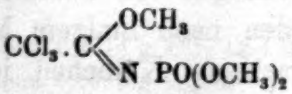
Trichloracetamidphosphorigsäuredimethylester, $CCl_3.CO.NH.PO(OCH_3)_2$.

Trichloraretamidphosphorigsäuredichlorid wird in überschüssigem Methylalkohol unter Wasserkühlung gelöst. Nach $^1/_2$ stündigem Stehen wird der Alkohol im Schwimmexsikkator abgedunstet und der Rückstand aus Wasser umkristallisiert. Weiße Blättchen vom Schmelzpunkt 105°—107°.

0,0621 g Substanz gaben 0,0995 g AgCl.

	Berechnet für $C_4H_7O_4NCl_3P$:	Gefunden:
Cl	39,38	39,64 %

Derselbe Körper wurde auch gewonnen bei dem Versuche, aus Trichloracetimidcbloridphosphorigsäuredichlorid und Methylalkohol den Trichloracetimidomethylätherphosphorigsäuredimethylester,



zu erhalten. Von den verschiedenen, in dieser Absicht angestellten Versuchen möge nur einer folgen:

1,6 g Trichloracetamid wurden mit 2,08 g Phosphorpentachlorid wie oben angegeben zu Trichloracetimidchloridphosphorigsäuredichlorid verarbeitet und dazu wurden unter guter Kühlung mit Kältemischung ganz langsam, so daß jede stürmische Salzsäureentwicklung hintangehalten wurde, 7 ccm absoluter Methylalkohol gegeben. Die entstandene Lösung wurde, durch ein Chlorcalciumrohr von der Luftfeuchtigkeit abgeschlossen, bis zum nächsten Morgen sich selbst überlassen. Sie roch nach Trichloracetimidomethyläther. Der Alkohol wurde dann im Schwimmexsikkator abgedunstet und der fast weiße Rückstand von etwas schmieriger Feuchtigkeit durch Abpressen auf Ton im Exsikkator befreit. Man erhielt so 1,3 g eines weißen Körpers, der beim Umkristallisieren aus Wasser oder, um eine hydrolytische Zersetzung durch Wasser zu vermeiden, aus Benzol oder Tetrachlorkohlenstoff in Kristallen vom Schmelzpunkt 106°—107° herauskam. (Mischschmelzpunkt mit dem aus Trichloracetamidphosphorigsäuredichlorid erhaltenen Körper = 105°—107°.)

0,1359 g Substanz gaben 0,0879 g CO_2 und 0,0360 g H_2O.
0,1954 g Substanz gaben 8,9 ccm N bei 22° und 757,5 mm.
0,1543 g Substanz gaben 0,2448 g AgCl und 0,0630 g $Mg_2P_2O_7$.

	Berechnet für $C_4H_7O_4NCl_3P$:	Gefunden:
C	17,74	17,64 %
H	2,58	2,94 „
N	5,17	5,11 „
Cl	39,38	39,25 „
P	11,47	11,35 „.

Der Körper ist leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, Aceton und Chloroform, ziemlich löslich in Äther, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol, wenig löslich in Wasser und unlöslich in Petroläther. In verdünnten Alkalien, Ammoniak und Barytwasser löst er sich leicht auf und wird durch Säuren unverändert wieder ausgefällt. Durch Auflösen von 1 g Ester in einer Lösung von 0,2 g Kalihydrat in 5 g Wasser, Filtrieren und Eindunsten der Lösung im Schwimmexsikkator hinterbleibt das Kaliumsalz des Esters als kristalliner Rückstand, der in Wasser, Essigester, Methyl- und Äthylalkohol leicht, in Äther, Chloroform und Benzol nicht löslich ist. Seine wäßrige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine weiße, mit Platinchlorid eine gelbe Fällung.

Da sich das Kaliumsalz nicht umkristallisieren ließ, wurde es zur Entfernung etwa anhaftenden unveränderten Esters mehrfach mit Äther gewaschen und dann analysiert.

0,1405 g Substanz gaben 0,1983 g AgCl.

	Berechnet für $C_4H_6O_4NCl_3PK$:	Gefunden:
Cl	34,52	34,93 %.

Das Salz ist hygroskopisch und schmilzt nach vorherigem Sintern bei etwa 135°.

Trichloracetamidphosphorigsäurediäthylester, $CCl_3.CO.NH.PO(OC_2H_5)_2$.

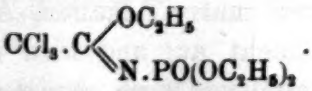
Zu einer absolut-alkoholischen Lösung von 1,3 g Trichloracetamidphosphorigsäuredichlorid wird langsam unter Wasserkühlung eine alkoholische Lösung von 0,23 g Natrium gegeben. Wenn kein Kochsalz mehr ausfällt, wird filtriert und das Filtrat im Schwimmexsikkator eingedunstet. Die zurückbleibende, sirupöse Masse wird, nachdem sie in einer Kältemischung fest geworden ist, rasch auf Ton abgepreßt und aus Ligroin um-

kristallisiert. Es bilden sich dabei zentrische, drusenförmige Kristallaggregate vom Schmelzpunkt 47°—48°.

0,1375 g Substanz gaben 0,1176 g CO_2 und 0,0491 g H_2O.
0,1262 g Substanz gaben 0,1834 g AgCl und 0,0457 g $Mg_2P_2O_7$.

	Berechnet für $C_6H_{11}O_4NCl_3P$:	Gefunden:
C	24,10	23,33 %
H	3,68	3,97 „
Cl	35,69	35,95 „
P	10,39	10,07 „.

Derselbe Körper entsteht auch bei dem Versuch zur Darstellung des Trichloracetimidoäthylätherphosphorigsäurediäthylesters,



Zu Trichloracetimidchloridphosphorigsäuredichlorid, hergestellt aus 1,6 g Trichloracetamid und 2,1 g Phosphorpentachlorid, werden 6 ccm absoluten Alkohols gegeben, indem so weit gekühlt wird, daß die Salzsäureentwicklung eine gemäßigte ist. Die entstehende Lösung wird, mit einem Chlorcalciumrohr verschlossen, einen Tag lang sich selbst überlassen, von etwas ausgeschiedener, fester Substanz filtriert und im Schwimmexsikkator eingedunstet. Der Rückstand wird nach dem Abkühlen mit einer Kältemischung auf Ton gepreßt und durch Kristallisieren aus Ligroin gereinigt. Schmelzpunkt = 49°.

0,1429 g Substanz gaben 0,2082 g AgCl.

	Berechnet für $C_6H_{11}O_4NCl_3P$:	Gefunden:
Cl	35,69	36,04 %.

Der Körper ist in fast allen organischen Solvenzien, wie Alkohol Äther, Chloroform, Benzol leicht löslich. In kaltem Ligroin ist er etwas schwieriger, in heißem dagegen sehr leicht löslich.

Trichloracetamidphosphorigsäuredianilid, $CCl_3.CO.NH.PO(NHC_6H_5)_2$.

1 Molekül in Ligroin gelöstes Trichloracetimidchloridphosphorigsäuredichlorid wird mit 6 Molekülen Anilin, gelöst in etwa der dreifachen Menge Äther, versetzt. Nach 4 Stunden wird der entstandene weiße Niederschlag abfiltriert, mit Wasser digeriert, das Ungelöste abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen, auf Ton getrocknet und aus Alkohol umkristallisiert. Sehr

schöne, weiße Nädelchen vom Schmelzpunkt 194°—195°. Der Körper ist löslich in Äther und Chloroform, wenig in kaltem, leicht in heißem Benzol und kaum löslich in Ligroin.

0,0607 g Substanz gaben 0,0659 g AgCl und 0,0162 g $Mg_2P_2O_7$.

	Berechnet für $C_{14}H_{13}O_2N_3Cl_3P$:	Gefunden:
Cl	27,14	26,86 %
P	7,89	7,42 „.

Trichloracetamidphosphorigsäurebisphenylhydrazid, $CCl_3.CO.NH.PO(NH.NH.C_6H_5)_2$.

2,54 g Trichloracetamidphosphorigsäuredichlorid, in Äther gelöst, werden mit einer ätherischen Lösung von 3,9 g Phenylhydrazin zusammengebracht. Nach halbstündigem Stehen wird der enstandene Niederschlag abfiltriert, mit 50 ccm Wasser kalt verrieben, das Ungelöste abfiltriert, mehrfach mit Wasser ausgewaschen und auf Ton getrocknet. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol schmilzt der Körper nach vorherigem Sintern bei 237°—238° unter Zersetzung.

0,1978 g Substanz gaben 0,1993 g AgCl und 0,0519 g $Mg_2P_2O_7$.

	Berechnet für $C_{14}H_{18}O_2N_5Cl_3P$:	Gefunden:
Cl	25,22	24,93 %
P	7,34	7,30 „.

IV. Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Monobromacetamid.

Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Bromacetamid verläuft analog der auf gechlorte Amide. Das entstehende Produkt war aber so zersetzlich, daß es auch unter den verschiedensten Bedingungen nicht gelang, daraus mit Luftfeuchtigkeit das Amidderivat, oder mit Alkohol den Ester, oder mit Anilin das Anilid zu erhalten. Es entstanden stets Schmieren oder unter völliger Zersetzung anorganische, phosphorhaltige Produkte. Da auch das erste Einwirkungsprodukt, eine Flüssigkeit, nicht gereinigt werden konnte, so beruht der Schluß, es liege das gewünschte Bromacetimidchloridphosphorigsäuredichlorid, und keine Mischung von z. B. Bromacetonitril und Phosphoroxychlorid vor, lediglich auf Analogiegründen.

Monobromacetimidchloridphosphorigsäuredichlorid, $CH_2Br.CCl:NPOCl_2$.

Zur Darstellung wurde folgender Apparat benutzt: Ein mit einem Chlorcalciumrohr verschlossenes Reagenzgläschen besaß

an seinem oberen Teile einen Tubus, durch den ein mit einem Stückchen Schlauch befestigter Glasstab ging, der im stande war, innerhalb des Reagenzglases mehrere Kügelchen, wie sie zur Analyse von Flüssigkeiten verwendet werden, festzuhalten. In diesen Apparat wurden äquimolekulare Mengen von Bromacetamid und Phosphorpentachlorid nach innigem Mischen durch Erwärmen zur Reaktion gebracht. Bei etwa 30° beginnt die Reaktion, die bei 40°—50° zu Ende geführt wird. Zuerst färbt sich die Masse intensiv gelb, dann entsteht eine gelbbraune Flüssigkeit, die sich auch im Vakuum nicht ohne Zersetzung destillieren läßt und in einer Kältemischung nicht erstarrt. Das ganze Gefäß wird nun evakuiert; durch Herausziehen des Glasstabes fallen die vorher tarierten Kügelchen herunter und füllen sich beim Wiedereintreten der Luft mit Substanz, worauf sie schnell zugeschmolzen werden.

0,3057 g Substanz gaben 0,1077 g CO_2 und 0,0280 g H_2O.
0,3160 g Substanz gaben 0,2238 g AgBr.

	Berechnet für $C_2H_2ONCl_3BrP$:	Gefunden:
C	8,77	9,59 %
H	0,73	1,02 „
Br	29,25	30,13 „.

Die Analysenresultate der rohen Substanz bedeuten natürlich nur Näherungswerte.

V. Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Tribromacetamid.

Tribromacetimidchloridphosphorigsäuredichlorid, $CBr_3.CCl:N.POCl_2$.

Äquimolekulare Mengen Tribromacetamid und Phosphorpentachlorid werden in dem oben beschriebenen Apparate bei 90°—110° zur Reaktion gebracht bis zum Verschwinden der Salzsäureentwicklung. Die Kügelchen werden durch Evakuieren mit der entstandenen Flüssigkeit gefüllt, die nach längerer Zeit kristallinisch erstarrt.

0,2935 g Substanz gaben 0,2996 g AgCl und 0,3798 g AgBr.
0,4074 g Substanz gaben 0,1074 g $Mg_2P_2O_7$.

	Berechnet für $C_2ONCl_3Br_3P$:	Gefunden:
Cl	24,68	25,25 %
Br	55,62	55,05 „
P	7,18	7,33 „.

Tribromacetamidphosphorigsäuredichlorid, $CBr_3.CO.NH.POCl_2$.

Wird Tribromacetimidchloridphosphorigsäuredichlorid in einer Schale der Luft ausgesetzt, so geht es unter Chlorwasserstoffentwicklung in Tribromacetamidphosphorigsäuredichlorid über, das durch Abpressen auf Ton und Umkristallisieren aus Benzol gereinigt wird. Schmelzpunkt 105°—106°. Die Substanz zersetzt sich an der Luft sehr leicht weiter.

0,1018 g Substanz gaben 0,0232 g CO_2 und 0,0040 g H_2O.
0,1070 g Substanz gaben 3,6 ccm N bei 26° und 761 mm.
0,1490 g Substanz gaben 0,1048 g AgCl und 0,2068 g AgBr.

	Berechnet für $C_2HO_2NCl_2Br_3P$:	Gefunden:
C	5,81	6,22 %
H	0,24	0,44 „
N	3,39	3,74 „
Cl	17,19	17,38 „
Br	58,11	59,06 „.

Dibromäthoxyacetamidphosphorigsäurediäthylester, $CBr_2(OC_2H_5).CO.NH.PO(OC_2H_5)_2$.

7,15 g Tribromacetamidphosphorigsäuredichlorid werden unter Wasserkühlung in absolutem Alkohol gelöst, und dazu wird eine absolut-alkoholische Lösung von 0,8 g Natrium gefügt. Wenn sich kein Niederschlag mehr ausscheidet, wird abfiltriert, im Schwimmexsikkator das Filtrat verdunstet, der Rückstand auf Ton gepreßt und viermal aus Wasser umkristallisiert, woraus es in prachtvollen, langen Nadeln vom Schmelzpunkt 91° anschießt. In der Kälte ist der Körper in fast allen Lösungsmitteln, außer Methyl- und Äthylalkohol, schwer löslich; in der Wärme löst er sich leicht in Wasser und Benzol.

0,0782 g Substanz gaben 0,0674 g CO_2 und 0,0282 g H_2O.
0,1274 g Substanz gaben 4,2 ccm N bei 22° und 757 mm.
0,0804 g Substanz gaben 0,0772 g AgBr und 0,0244 g $Mg_2P_2O_7$.

	Berechnet für $C_6H_{10}O_5NBr_2P$:	Gefunden:
C	24,18	23,51 %
H	4,03	4,01 „
N	3,53	3,72 „
Br	40,30	40,85 „
P	7,81	8,43 „.

Dibrommethoxyacetamidphosphorigsäuredimethylester, $CBr_2(OCH_3).CO.NH.PO(OCH_3)_2$.

8,26 g Tribromacetamidphosphorigsäuredichlorid werden unter Eiskühlung in sehr wenig absolutem Methylalkohol gelöst. Dazu wird unter Kühlung mit einer Kältemischung tropfenweise eine absolut-methylalkoholische Lösung von 0,92 g Natrium gegeben. Wenn sich der entstehende Niederschlag (NaBr + NaCl) nicht mehr vermehrt, wird filtriert und das Filtrat im Schwimmexsikkator eingedunstet. Man erhält in einer braunen, schmierigen Masse, welche die Augen stark zu Tränen reizt und nach Tribromacetonitril riecht, 4,5 g weißer Kristalle, die auf Ton getrocknet werden. Ihr Schmelzpunkt wird erst nach viermaligem Umkristallisieren aus heißem Wasser konstant zu 92°—93° gefunden.

Der Körper ist schwer löslich in kaltem Wasser und Toluol, leicht in heißem und unlöslich in Ligroin und Benzol.

0,0812 g Substanz gaben 0,0504 g CO_2 und 0,0220 g H_2O.
0,1224 g Substanz gaben 4,4 ccm N bei 21° und 755 mm.
0,0742 g Substanz gaben 0,0794 g AgBr.
0,1020 g Substanz gaben 0,0324 g $Mg_2P_2O_7$.

	Berechnet für $C_5H_{10}O_3NBr_2P$:	Gefunden:
C	16,90	16,92 %
H	2,82	3,91 „
N	3,94	4,06 „
Br	45,07	45,53 „
P	8,37	8,83 „

VI. Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Chlorbromacetamid.

Bei einem Versuch, Phosphorpentachlorid auf Jodacetamid einwirken zu lassen, trat völlige Zersetzung unter Jodabscheidung und starker Erwärmung ein.

Chlorbromacetimidchloridphosphorigsäuredichlorid, $CHClBr.CCl{:}N.POCl_2$,

entsteht bei der Einwirkung äquimolekularer Mengen Chlorbromacetamid und Phosphorpentachlorid im Schwefelsäurebade bei etwa 90°. Es stellt eine gelbe Flüssigkeit vor, die durch Abkühlung in einer Kältemischung nicht zum Erstarren zu bringen ist. Bei der Unzulänglichkeit von Rohproduktsanalysen

beschränkte ich mich darauf, die bei der Reaktion abgegebene Menge Chlorwasserstoff zu wägen, die annähernd 2 Moleküle betrug, und bestimmte die Zusammensetzung des Körpers durch die Analyse eines seiner Derivate.

Die Überführung in Chlorbromacetamidphosphorigsäuredichlorid durch Luftfeuchtigkeit begegnete insofern Schwierigkeiten, als sich das entstandene Produkt, das übrigens auch sehr empfindlich gegen Luftfeuchtigkeit war, nach dem Abpressen auf Ton durch Umkristallisieren nicht reinigen ließ. Es wurde daher auf eine Reinigung verzichtet und das Rohprodukt direkt in den

Chlorbromacetamidphosphorigsäurediäthylester, $CHClBr.CO.NH.PO(OC_2H_5)_2$,

übergeführt. Dazu wurde das durch Stehenlassen des Imidchloridderivates an der Luft erhaltene rohe Amidderivat in absolutem Alkohol gelöst, mit einer alkoholischen Lösung von 2 Atomgewichten Natrium versetzt, nach 5-stündigem Stehen vom Chlornatrium filtriert, das Filtrat im Schwimmexsikkator eingedunstet, der ölige Rückstand nach dem Abkühlen mit einer Kältemischung, wobei er fest wurde, auf Ton gestrichen und aus Wasser umkristallisiert. Er schoß daraus in farblosen Kristallen vom Schmelzpunkt 67°—68° an. Der Körper ist leicht löslich in Äther, Methyl- und Äthylalkohol, ziemlich löslich in kaltem, leicht löslich in heißem Wasser und fast unlöslich in Ligroin.

0,1516 g Substanz gaben 0,1314 g CO_2 und 0,0512 g H_2O.

	Berechnet für $C_6H_{12}O_4NClBrP$:	Gefunden:
C	23,33	23,63 %
H	3,89	3,75 „.

VII. Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Dichlorbromacetamid.

Dichlorbromacetimidchloridphosphorigsäuredichlorid, $CCl_2Br.CCl:N.POCl_2$.

Äquimolekulare Mengen Dichlorbromacetamid und Phosphorpentachlorid werden in dem beim Bromacetamid beschriebenen Apparate bei 80°—100° Badtemperatur zur Reaktion gebracht. Wie dort werden die Kügelchen mit der noch

warmen Reaktionsflüssigkeit gefüllt, die beim Abkühlen kristallinisch erstarrt. Schmelzpunkt etwa 68°.

0,4746 g Substanz gaben 0,9509 g AgCl und 0,2583 g AgBr.

	Berechnet für C_2ONCl_3BrP:	Gefunden:
Cl	51,83	49,57 %
Br	23,36	23,16 „.

Dichlorbromacetamidphosphorigsäuredichlorid, $CCl_2Br.CO.NH.POCl_2$,

entsteht bei der Einwirkung von Luftfeuchtigkeit auf Dichlorbromacetimidchloridphosphorigsäuredichlorid. Man preßt es auf Ton und kristallisiert es aus Ligroin um, woraus es in farblosen Kristallen vom Schmelzpunkt 147° anschießt. Es ist sehr leicht löslich in Äther, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff und Benzol, schwer löslich in kaltem und ziemlich löslich in heißem Ligroin.

0,1505 g Substanz gaben 0,0402 g CO_2 und 0,0066 g H_2O.
0,4166 g Substanz gaben 0,7463 g AgCl und 0,2321 g AgBr.
0,3218 g Substanz gaben 0,1128 g $Mg_2P_2O_7$.

	Berechnet für $C_2HO_2NCl_4BrP$:	Gefunden:
C	7,51	7,28 %
H	0,31	0,31 „
Cl	43,83	44,32 „
Br	24,69	23,65 „
P	9,57	9,74 „.

Dichlorbromacetamidphosphorigsäuredimethylester, $CCl_2Br.CO.NH.PO(OCH_3)_2$,

erhält man durch Lösen von Dichlorbromacetamidphosphorigsäuredichlorid in absolutem, überschüssigem Methylalkohol. Nach etwa 12-stündigem Stehen im Dunkeln (im Licht tritt Zersetzung unter Gelbfärbung ein) wird im Schwimmexsikkator eingedunstet, der Rückstand mit einer Kältemischung gekühlt, auf Ton gestrichen und aus Wasser umkristallisiert. Kristalle vom Schmelzpunkt 107°.

Der Körper ist sehr leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, ziemlich löslich in kaltem, sehr leicht in heißem Wasser, schwer löslich in Chloroform, Äther, Schwefelkohlenstoff und Ligroin.

0,1725 g Substanz gaben 0,0954 g CO_2 und 0,0372 g H_2O.
0,2240 g Substanz gaben 0,0778 g $Mg_2P_2O_7$.

	Berechnet für $C_4H_7O_4NCl_2BrP$:	Gefunden:
C	15,24	15,10 %
H	2,22	2,40 „
P	9,84	9,66 „.

Dichlorbromacetamidphosphorigsäurediäthylester, $CCl_2Br.CO.NH.PO(OC_2H_5)_2$,

erhält man in gleicher Weise mit Äthylalkohol. Kristalle aus Wasser vom Schmelzpunkt 76°—77°. Der Körper ist in Äther, Benzol, Chloroform, Methyl- und Äthylalkohol sehr leicht löslich, weniger in Ligroin und noch weniger in kaltem, sehr leicht dagegen in heißem Wasser. In verdünnten Alkalien löst er sich sehr leicht; Säuren fällen ihn unverändert wieder aus.

0,1120 g Substanz gaben 0,0854 g CO_2 und 0,0346 g H_2O.
0,1321 g Substanz gaben 0,0455 g $Mg_2P_2O_7$.

	Berechnet für $C_6H_{11}O_4NCl_2BrP$:	Gefunden:
C	20,99	20,80 %
H	3,21	3,43 „
P	9,04	9,58 „.

VIII. Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Dichlornitroacetamid.[1])

Dichlornitroacetimidchloridphosphorigsäuredichlorid, $CCl_2(NO_2).CCl:N.POCl_2$.

Äquimolekulare Mengen Dichlornitroacetamid und Phosphorpentachlorid werden, vor Luftfeuchtigkeit völlig geschützt, bei etwa 60° Badtemperatur zur Reaktion gebracht. Nach Beendigung der Salzsäureentwicklung wird rasch in Ligroin vom Siedep. 60°—80° aufgenommen (auf 1,8 g Amid etwa 50 ccm), von wenig Ungelöstem rasch in eine Schale filtriert und die Lösung im Schwimmexsikkator eingedunstet. Es hinterbleiben weiße Kristalle, die leicht in Äther, Ligroin und Alkohol, schwer in kaltem und leicht in heißem Benzol löslich sind. Bei 55°—60° beginnen sie zu schmelzen.

0,2325 g Substanz gaben 0,0672 g CO_2 und 0,0020 g H_2O.
0,1868 g Substanz gaben 0,4282 g AgCl.

---

[1]) Steinkopf, Ber. 41, 3590 (1908).

	Berechnet für $C_2O_3N_2Cl_3P$:	Gefunden:
C	7,78	7,88 %
H	—	0,09 „
Cl	57,53	57,70 „.

Dichlornitroacetamidphosphorigsäuredichlorid, $CCl_2(NO_2).CO.NH.POCl_2$,

entsteht, wenn man die Ligroinlösung von Dichlornitroacetimidchloridphosphorigsäuredichlorid an der Luft verdunsten läßt. Durch Umkristallisieren aus Benzol wird es in Kristallen vom Schmelzpunkt 165° (unter Zersetzung) erhalten.

0,1955 g Substanz gaben 0,0601 g CO_2 und 0,0082 g H_2O.
0,1355 g Substanz gaben 11,2 ccm N bei 18,5° und 769 mm.
0,1358 g Substanz gaben 0,2668 g AgCl und 0,0510 g $Mg_2P_2O_7$.

	Berechnet für $C_2HO_4N_2Cl_4P$:	Gefunden:
C	8,28	8,39 %
H	0,35	0,47 „
N	9,66	9,59 „
Cl	48,97	48,97 „
P	10,69	10,45 „.

Der Körper löst sich sehr leicht in Äther, Methyl- und Äthylalkohol, wenig in Chloroform, kaum in Schwefelkohlenstoff und Benzol und ist unlöslich in Ligroin.

Dichlornitroacetamidphosphorigsäurediäthylester, $CCl_2(NO_2).CO.NH.PO(OC_2H_5)_2$,

wird analog den anderen Estern aus z. B. 1,45 g Dichlornitroacetamidphosphorigsäuredichlorid und 0,23 g Natrium in absolutalkoholischer Lösung hergestellt. Das beim Verdunsten im Schwimmexsikkator entstehende zähe Öl wird durch eine Eiskochsalzkältemischung zum Erstarren gebracht, auf Ton gepreßt und aus Ligroin umkristallisiert. Man erhält es in sehr schönen, dünnen, langen Nadeln vom Schmelzpunkt = 56°.

0,1858 g Substanz gaben 0,1137 g CO_2 und 0,0455 g H_2O.
0,0965 g Substanz gaben 0,0895 g AgCl und 0,0340 g $Mg_2P_2O_7$.

	Berechnet für $C_6H_{11}O_6N_2Cl_2P$:	Gefunden:
C	23,30	23,83 %
H	3,56	3,72 „
Cl	22,98	22,95 „
P	10,03	9,80 „.

IX. Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Dibromnitroacetamid.

Dibromnitroacetimidchloridphosphorigsäuredichlorid, $CBr_2(NO_2).CCl:N.POCl_2$,

wird ganz analog dem Chlorkörper aus äquimolekularen Mengen Dibromnitroacetamid und Phosphorpentachlorid bei 65°—70° Badtemperatur gewonnen. Weiße Kristalle, die bei etwa 65° zu schmelzen beginnen.

0,1418 g Substanz gaben 0,1389 g AgBr und 0,1501 g AgCl.

	Berechnet für $C_2O_3N_2Cl_3Br_2P$:	Gefunden:
Br	40,25	41,70 %
Cl	26,80	26,19 „.

Dibromnitroacetamidphosphorigsäuredichlorid, $CBr_2(NO_2).CO.NH.POCl_2$,

wird durch Verdunsten der Ligroinlösung des Dibromnitroacetimidchloridphosphorigsäuredichlorids an der Luft gewonnen. Weiße Kristalle, die bei etwa 150° zu sintern beginnen und bei 187°—188° unter Zersetzung schmelzen.

0,2512 g Substanz gaben 0,0571 g CO_2 und 0,0062 g H_2O.
0,2468 g Substanz gaben 15,1 ccm N bei 16,5° und 749 mm.
0,3683 g Substanz gaben 25,0 ccm N bei 21,5° und 756 mm.
0,2073 g Substanz gaben 0,2064 g AgBr.
0,2041 g Substanz gaben 0,0578 g $Mg_2P_2O_7$.

	Berechnet für $C_2HO_4N_2Cl_2Br_2P$:	Gefunden:	
C	6,33	6,20	— %
H	0,27	0,27	— „
N	7,39	7,02	7,66 „
Br	42,21	42,37	— „
P	8,18	7,88	— „.

X. Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Phenylbromacetamid.

Phenylbromacetimidchloridphosphorigsäuredichlorid, $C_6H_5.CHBr.CCl:N.POCl_2$.

Die Konstitution dieses Körpers konnte wie beim Bromacetimidchloridphosphorigsäuredichlorid außer aus der Analyse des Rohproduktes nur aus der Analogie mit den übrigen Körpern erschlossen werden, da es auch hier wegen der Zersetzlichkeit der Derivate nicht möglich war, diese zu fassen.

Bei dem Versuch, durch Luftfeuchtigkeit daraus das entsprechende Amidderivat zu gewinnen, trat lediglich Bildung von Schmieren ein; bei Einwirkung von Methylalkohol zwecks Gewinnung des Esters resultierten anorganische Zersetzungsprodukte.

Äquimolekulare Mengen von Phenylbromacetamid und Phosphorpentachlorid treten schon in der Kälte langsam in Reaktion; durch Erwärmen des Bades auf etwa 70° wird diese beschleunigt. Die Reaktion ist beendet, wenn kein Chlorwasserstoff mehr entweicht. Es hinterbleibt eine klare Flüssigkeit, die in einer Kältemischung nicht erstarrt, in Ligroin unlöslich ist und sich bei der Destillation, auch im luftverdünnten Raume, zersetzt.

0,1184 g Substanz gaben 0,1196 g CO_2 und 0,0222 g H_2O.

0,1258 g Substanz gaben 0,1499 g AgCl, 0,0663 g AgBr und 0,0384 g $Mg_2P_2O_7$.

	Berechnet für $C_8H_6ONCl_2BrP$:	Gefunden:
C	27,48	27,55 %
H	1,72	2,08 „
Cl	30,48	29,48 „
Br	22,90	22,43 „
P	8,87	8,49 „

XI. Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Diphenylchloracetamid.

Über Diphenylchloracetamid.

Über das Diphenylchloracetamid findet sich in der Literatur nur eine kurze Angabe Bickels[1]), daß es aus dem in Äther gelösten Chlorid und gasförmigem Ammoniak entsteht, bei 115° schmilzt und beim Kochen mit Wasser in Benzilsäureamid übergeht. Eine Analyse ist nicht angegeben. Das durch Einleiten von Ammoniak aus dem Chlorid erhaltene Amid habe ich von dem mitgebildeten Chlorammonium durch Behandeln mit kaltem Wasser, in dem es kaum löslich ist, getrennt. Durch Kristallisieren aus Toluol wurde es gereinigt. Es löst sich leicht in Chloroform, weniger in Alkohol, Äther und Benzol und ist unlöslich in Ligroin. Den Schmelzpunkt fand ich zu 111°—113°.

[1]) Bickel, Ber. 22, 1539 (1889).

0,1509 g Substanz gaben 0,3811 g CO_2 und 0,0684 g H_2O.

	Berechnet für $C_{14}H_{12}ONCl$:	Gefunden:
C	68,42	68,89 %
H	4,89	5,04 „.

Diphenylchloracetamidphosphorigsäuredichlorid, $(C_6H_5)_2CCl.CO.NH.POCl_2$.

Äquimolekulare Mengen von Diphenylchloracetamid und Phosphorpentachlorid wurden zuerst bei 60°—70°, zum Schluß bei 70°—80° wie bei den früheren Versuchen zur Reaktion gebracht. Es entstand eine klare, gelbe Lösung, die in einer Kältemischung zähflüssig wurde, ohne zu erstarren (Diphenylchloracetimidchloridphosphorigsäuredichlorid, $(C_6H_5)_2CCl.CCl:N.POCl_2$). Diese wurde in Ligroin gelöst, (auf 2,45 g Amid etwa 200 ccm), und durch die in einem Erlenmeyer-Kolben befindliche Lösung ein kräftiger Strom feuchter Luft (sie passierte eine mit Wasser gefüllte Waschflasche) geleitet. Dieser Kunstgriff mußte angewandt werden, da beim Verdunsten der Ligroinlösung an der Luft dem gewünschten Produkte stets eine ziemliche Menge einer nicht entfernbaren Verunreinigung beigemengt war, wahrscheinlich Diphenylglykolsäureamidphosphorigsäuredichlorid. Beim Durchleiten der Luft wurde diese Verunreinigung zwar nicht ganz beseitigt, aber ihre Menge doch wesentlich herabgesetzt. Nach etwa $1^1/_2$ stündigem Durchleiten vermehrte sich der gebildete, weiße Niederschlag, der bei ruhigem Stehen der Lösung in wunderschönen, salmiakähnlichen Kristallen ausfällt, nicht mehr. Er wurde zweimal aus einer Mischung von Schwefelkohlenstoff und Ligroin umkristallisiert. Schmelzp. 122°—123°.

0,1661 g Substanz gaben 0,2829 g CO_2 und 0,0489 g H_2O.
0,1492 g Substanz gaben 0,1719 g AgCl.

	Berechnet für $C_{14}H_{11}O_2NCl_2P$:	Gefunden:
C	46,34	46,44 %
H	3,04	3,27 „
Cl	29,39	28,49 „.

Diphenylchloracetamidphosphorigsäuredimethylester, $(C_6H_5)_2CCl.CO.NH.PO(OCH_3)_2$.

Zu Diphenylchloracetimidchloridphosphorigsäuredichlorid, hergestellt aus 2,45 g Diphenylchloracetamid und 2,1 g Phos-

phorpentachlorid, werden langsam unter Kühlung mit Eiswasser 5 ccm absoluter Methylalkohol gegeben. Nach $^1/_2$-stündigem Stehen wird der Alkohol im Schwimmexsikkator abgedunstet, der Rückstand mit absolutem Äther verrieben, der entstehende, feste Körper auf Ton gepreßt und durch Lösen in kaltem Chloroform, Filtrieren und Ausfällen mit Ligroin gereinigt. Weiße Kriställchen vom Schmelzp. 104°—106°.

0,1298 g Substanz gaben 0,2571 g CO_2 und 0,0598 g H_2O.
0,1443 g Substanz gaben 0,0586 g AgCl und 0,0446 g $Mg_2P_2O_7$.

	Berechnet für $C_{16}H_{17}O_4NClP$:	Gefunden:
C	54,31	54,00 %
H	4,81	5,09 „
Cl	10,04	10,05 „
P	8,77	8,59 „.

Danach ist der Körper nicht der erwartete Diphenylchloracetimidomethylätherphosphorigsäuredimethylester,

$$(C_6H_5)_2.CCl.C\begin{cases}OCH_3\\ N.PO(OCH_3)_2\end{cases},$$

sondern Diphenylchloracetamid-phosphorigsäuredimethylester. Der Körper ist sehr leicht löslich in Chloroform, wenig löslich in Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Wasser, Äther und Ligroin. In den übrigen organischen Solvenzien ist er leicht löslich. In verdünnten Alkalien löst er sich leicht; Säuren fällen ihn wieder aus.

XII. Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf α-Dichlorpropionamid.

α-Dichlorpropionsäureimidchloridphosphorigsäuredichlorid, $CH_3.CCl_2.CCl:N.POCl_2$.

Äquimolekulare Mengen α-Dichlorpropionamid und Phosphorpentachlorid werden bei Feuchtigkeitsabschluß bei 85°—95° zur Reaktion gebracht. Nach dem Aufhören der Salzsäureentwicklung ist eine gelbe Flüssigkeit entstanden, die beim Erkalten zu schönen, weißen Kristallen erstarrt. Sie wurden in Petroläther gelöst, vom Ungelösten filtriert und das Filtrat im Schwimmexsikkator eingedunstet. Dabei resultieren weiße Nadeln, die bei etwa 80° schmelzen. Sie sind leicht löslich

in Äther, Benzol und Chloroform; an der Luft sind sie relativ beständig.

0,1065 g Substanz gaben 0,2736 g AgCl.

	Berechnet für $C_2H_3ONCl_5P$:	Gefunden:
Cl	63,96	63,54 %.

α-Dichlorpropionamidphosphorigsäuredichlorid,
$CH_3.CCl_2.CO.NH.POCl_2$,

wird gewonnen durch Lösen von α-Dichlorpropionsäureimidchloridphosphorigsäuredichlorid in Ligroin und Verdunsten der filtrierten Lösung an der Luft. Der entstehende Körper wird auf Ton gepreßt und aus Benzol umkristallisiert. Schneeweiße Nädelchen, die nach vorangehendem Sintern bei 127°—128° schmelzen.

0,1219 g Substanz gaben 0,0608 g CO_2 und 0,0196 g H_2O.
0,1197 g Substanz gaben 0,2645 g AgCl.

	Berechnet für $C_3H_4O_2NCl_5P$:	Gefunden:
C	13,90	13,60 %
H	1,55	1,79 „
N	54,88	54,67 „.

Der Körper ist sehr leicht löslich in Chloroform, Essigester und Aceton, leicht löslich in Äther und Tetrachlorkohlenstoff, weniger löslich in Schwefelkohlenstoff, Ligroin und kaltem Benzol, kaum löslich in Wasser. —

Außer diesen halogenierten Säureamiden wurden auch einige nitrierte Amide, wie Nitroacetamid und Nitromalonamid, der Einwirkung von Phosphorpentachlorid unterworfen. Reaktion trat auch hier ein, aber die entstehenden, phosphorhaltigen Produkte waren so labil, daß eine Reinigung bisher nicht möglich war. Aus den Analysen der Rohprodukte aber können bestimmte Schlüsse in keiner Weise gezogen werden.

Herrn G. Hellers neueste Versuche auf dem Gebiet der Anthranilchemie;

von

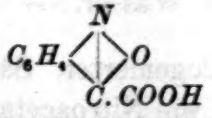
Eug. Bamberger.

(17. Mitteilung über Anthranil.)

Ich habe kürzlich[1]) erklärt, „künftige Anthranilarbeiten Herrn Hellers nur dann zu beachten, wenn sie wesentlich neue und anscheinend gründlich durchgeführte Beobachtungen enthalten". Die eben erschienene Publikation[2]) dieses Autors „Über die Konstitution des Anthranils" bringt nun zwei neue, „anscheinend gründlich" ausgeführte Versuche, die Herrn Heller zu der Behauptung veranlassen, die eine meiner unlängst publizierten Angaben sei „falsch", die andere zum mindesten anfechtbar.

I.

Herr Heller erklärte vor einiger Zeit[3]), daß *„Anthroxansäure*



anscheinend in keiner Beziehung zum Anthranil steht .... und Anthranil unter ihren Zersetzungsprodukten nicht einmal spurenweise .... nachgewiesen werden konnte". Ich machte ihn alsbald[4]) darauf aufmerksam, daß nach Claisen[5]) auch die Decarboxylierung der (der Anthroxansäure nahe verwandten) Isoxazolcarbonsäuren auf Schwierigkeiten stößt und teilte

---

[1]) Ber. 42, 1676 (1909).

[2]) Dies. Journ. [2] 80, 320—331 (1909).

[3]) Daselbst 77, 161, 168 (1908).

[4]) Ber. 42, 1664 (1909).

[5]) Ber. 24, 3908 u. 42, 61. α- und γ-Methylisoxazolcarbonsäure ergaben ihm so wenig Methylisoxazol, daß es nur am Geruch erkennbar war.

gleichzeitig einen von mir veranlaßten Versuch[1]) Dr. Elgers mit, dem zufolge Anthroxansäure beim Erhitzen mit Wasser „zwar nur spurenweise, aber doch merkbar in Anthranil (dass charf identifiziert wurde) und Kohlendioxyd zerlegt wird". Ich bemerkte überdies in einer Note[2]), auf die ich besonderen Wert lege, daß dieser Versuch — obwohl nur ein vorläufiger und gründlicher Wiederholung bedürftiger — keinen Zweifel lasse, daß aus Anthroxansäure Anthranil erhalten werden kann und sagte ferner:

„Hätte Herr Heller die Isoxazol-Literatur berücksichtigt und die Decarboxylierungsversuche etwas gründlicher ausgeführt, so würde er obige Worte vermutlich nicht niedergeschrieben haben."

In seiner neuesten Abhandlung berichtet nun Herr Heller, daß er unsern Versuch „verschiedentlich" wiederholt und Anilin[3]) (bis zu 20%), nicht aber Anthranil erhalten hat. Dann[4]) folgt ein Ausruf der Entrüstung:

„Einen vorläufigen Versuch als beweiskräftig anführen, die entgegenstehenden Angaben auf Grund dieses falschen Resultats einfach umstossen und dazu noch persönliche Angriffe, das übersteigt sicher die Grenzen einer sachlichen Diskussion."

Ich habe den Elger-Bambergerschen Versuch, von Herrn Raskin vortrefflich unterstützt, in den letzten Wochen dieses Jahres (1909) sehr häufig wiederholt und das frühere Ergebnis mit Sicherheit bestätigt, halte also meinen Vorwurf aufrecht. Ich wiederhole ihn sogar mit besonderm Nachdruck, denn Herr Heller hätte, wenn er meinen positiven, in prä-

[1]) Dr. Elger schreibt mir, daß die ersten Versuche, bei denen aus Anthroxansäure Anthranil erhalten und sicher identifiziert wurde, bereits im Sommer 1903 unter meiner persönlichen Leitung ausgeführt worden sind.

[2]) Ber. 42, 1664 (1909).

[3]) Dr. Elger hatte bei seinem Versuch (Ber. 42, 1665) ohne weiteres Anthranil erhalten und gar nicht auf Anilin geprüft, da es ohne alles Interesse war, ob bei diesem tief greifenden, unter Bildung brauner Harze und sogar kohleartiger Stoffe (s. unten) verlaufenden Zersetzungsprozeß auch Anilin entsteht; es kam ja nur auf Anthranil an. Ich habe, da ich noch weniger Anthranil erhielt als früher, bei der Verarbeitung (s. später) das Anilin berücksichtigen müssen. Nach Herrn Hellers Darstellung kann man glauben, ich hätte Anthranil mit Anilin verwechselt.

[4]) Dies. Journ. [2] 80, 323 (1909).

ziser Weise belegten Angaben seinerseits negative gegenüberstellt, die Pflicht zu größter Sorgfalt gehabt; er hätte z. B., als er mein Resultat nicht alsbald reproduzieren konnte, den so naheliegenden Versuch machen müssen, das (wie er weiß) nur in Spuren entstehende Anthranil in konzentriertere Form zu bringen. Eine derartig geringe und mühelos ausführbare Abänderung beim Verarbeiten der Reaktionsprodukte hätte ihm die folgende Zurechtweisung sicherlich erspart.

Zum Zweck der Decarboxylierung von Anthroxansäure erhitzte Elger seinerzeit 1 g eine Stunde lang mit 40 g Wasser auf 150°. Selbstverständlich ist die Angabe der in einem Schießofen herrschenden Temperatur nur ungefähr; sie darf einen gewissen Spielraum beanspruchen, zumal für derartige Zwecke unkontrollierte, wohlfeile Thermometer benützt und die Dimensionen des Ofens und des Thermometers von Bedeutung sind. Ich variierte die Temperatur (meist innerhalb nicht weiter Grenzen), ferner die Erhitzungszeit und bisweilen auch ein wenig die Wassermenge.[1]) Welche Rolle gewisse „Imponderabilien" spielen, zeigt folgender Versuch: In einem für zwei Röhren eingerichteten Schießofen wurden zwei gleichartig beschickte und gleich große, zu einander und zum Heizrohr symmetrisch liegende Bombenröhren A und B mit je 1 g Anthroxansäure und 45 g Wasser 2 Stunden 50 Minuten lang auf 153°—157° erhitzt. A war der ganzen Länge nach mit glänzenden, schwach gefärbten Nadeln reiner, richtig schmelzender Anthroxansäure im Gewicht von 0,6 g durchzogen und enthielt weder Harz, noch Kohlepartikeln; in B waren am Boden 0,28 g braune, mit schwarzen Teilchen durchsetzte, zum Teil verharzte Anthroxansäure angesammelt und die Rohrwandung mit einem dünnen, schwarzen Beschlag bedeckt.

Dr. Elger hatte bei seinem Versuch strömenden Dampf durch die Lösung geleitet und aus dem anfangs trüben Destillat durch Zusatz von Sublimat direkt das Anthranil-Doppelsalz

[1]) Auch der Raum, den die Glasröhre im Ofen einnimmt, ist von Bedeutung. Ich erhitzte z. B. in einer Glasröhre, die nahezu die Länge der (nicht über den Ofen herausragenden) eisernen Schießröhre hatte und fand die Anthroxansäure fast unverändert. Nachdem die Glasröhre um 6—7 cm verkürzt war, zeigte sich bei nochmaligem Erhitzen auf gleiche Temperatur, daß die Säure großenteils zerstört, verharzt und zum Teil sogar verkohlt war.

gefällt; dies Verfahren führte damals ohne weiteres zum Ziel. Bei meinen jetzigen Versuchen war die Ausbeute an Anthranil noch geringer, so daß das unmittelbare Destillat klar und die Überführung des Anthranils in konzentriertere Form nötig war. Ich destillierte daher in der Regel etwa die Hälfte der (zuvor zur Zurückhaltung von Anilin mit Schwefelsäure versetzten) Lösung ab, zog das mit Kochsalz gesättigte Destillat dreimal mit wenig Äther[1]) aus und entfernte diesen durch Erwärmen, den Rest durch Abblasen. Der Rückstand wurde in etwas Wasser aufgenommen, wenn nötig, filtriert und, nachdem die Abwesenheit von Anilin mittels Chlorkalk festgestellt war, das Anthranil in Form der Sublimatverbindung gefällt.

Die im folgenden mitgeteilten Versuche sind so zahlreich, weil ich zeigen wollte, daß das frühere Resultat von Bamberger-Elger nicht etwa einem glücklichen Zufall zu verdanken ist. Die beiden ersten Versuche dienten zur Ermittlung der für den betreffenden Ofen und das betreffende Thermometer giltigen Zersetzungstemperatur.

I. 1 g Ax.[2]) + 40 g Wasser 40 Min. lang auf 141°—145° erhitzt; offensichtlich keine Reaktion.

II. Dasselbe 60 Min. lang auf 150°—153° erhitzt. Resultat das gleiche.

III. Dieselbe Röhre 70 Min. lang auf 153°—155° erhitzt. Lösung etwas gefärbt. Ungelöstes (geringer als vorher) braun, kristallinisch, etwas verharzt und mit schwarzen Partikeln durchsetzt. Druck. Ein Teil abdestilliert. Destillat riecht nicht nach Anthranil. (Auf Grund der folgenden Versuche ist zu vermuten, daß letzteres hätte nachgewiesen werden können, wenn das Konzentrationsverfahren [s. später] benützt worden wäre.)

IV. ½ g Ax. + 20 g Wasser 15 Min. lang auf 170° und 5 Min. lang auf 170°—180° erhitzt. Druck. Ein Teil Ax. offenbar unverändert, ein anderer hellbraun und etwas verharzt. Kein Anthranilgeruch. (Die am Schluß des vorigen Versuchs stehende Bemerkung gilt auch hier.)

V. ½ g Ax. + 20 g Wasser 4 Stunden lang auf 154°—156° erhitzt. Lösung weingelb. Ungelöstes (gering) braunschwarz, z. T. verharzt. Anthranilgeruch schwach, aber deutlich. Lösung in ein Kölbchen entleert, mit etwa 10 g Wasser nachgespült und nach Zusatz von 20 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure etwa die Hälfte abdestilliert. Destillat mit

---

[1]) Für die folgenden Ausschüttelungen wurde der aus dem ersten Extrakt wiedergewonnene Äther verwendet.

[2]) Ax. bedeutet Anthroxansäure. Sie wurde stets feingepulvert.

Kochsalz gesättigt und ausgeäthert. Rückstand einige Öltröpfchen von intensivem, zweifellosem Anthranilgeruch. In Alkohol gelöst, mit alkoholischem Sublimat versetzt und, da versehentlich zu viel Alkohol genommen, etwas eingeengt. Auskristallisierte Nadeln auf Ton gebracht und mit sehr wenig Alkohol gewaschen. Schmelzp. 176° (statt 178°), ein wenig vorher Bräunung und Sintern. Die noch vorhandenen Kristalle mit Chlorkaliumlösung erwärmt; *deutlicher und reiner Anthranilgeruch. Identität mit Anthranilsublimat zweifellos.*

VI. Ansatz wie vorher. Schüttelschießofen.[1]) Temperatur 145° bis 150° (längste Zeit 148°—150°). Dauer 4 Stunden. Druck. Ungelöstes (schätzungsweis ein Drittel des Ursprünglichen) hellbraun, etwas verharzt. *Anthranilgeruch* — nur beim Erhitzen bemerkbar — zwar schwach, aber *deutlich.*

VII. Wieder zugeschmolzene Röhre im gleichen Ofen eine Stunde lang auf 148°—156° (darunter 8—10 Minuten lang auf 165°) erhitzt; Temperatur sehr schwankend. Ungelöstes (ziemlich gering) schwarzbraune Klumpen und verharzte Kristalle. In der Kälte nur schwacher Anthranilgeruch. Nach Zusatz von Schwefelsäure etwa zur Hälfte abdestilliert, ausgeäthert usw. (S. o.) Rückstand riecht *unverkennbar nach Anthranil.*

VIII. $^1/_2$ g Ax. + 30 g Wasser 3 Stunden lang auf 148°—156° (darunter 2 Stunden lang auf 151°—155°) erhitzt. Druck. Größter Teil Ax. verändert. Ungelöstes braun, verharzt, z. T. kohlig, auch kristallinische Partien dabei. Anthranilgeruch sehr schwach, aber deutlich. Verarbeitung wie bei VII. Geringer, öliger, anilinfreier Rückstand von *deutlichem und reinem Anthranilgeruch.*

IX. Ungelöstes von VIII. nochmals $4^1/_2$ Stunden lang mit 20 g Wasser auf 150°—156° (darunter $2^1/_2$ Stunden lang auf 154°—155°) erhitzt. Verarbeitung wie bei VII. Ätherrückstand sehr gering, *riecht deutlich nach Anthranil.*

Die Ätherrückstände von VII, VIII, IX vereinigt, in Wasser gelöst und mit Sublimat versetzt; weiße, seideglänzende Nadeln, abgesaugt und ausgewaschen; beim Erwärmen mit Chlorkaliumlösung *deutlicher Anthranilgeruch.* Die zum Schmelzen bestimmte Substanz ging verloren.

X. 1 g Ax. + 45 g Wasser 2 St. 50 Min. lang auf 153°—157° (darunter 2 St. 5 Min. lang auf 153°—154°) erhitzt.

XI. Beschickung identisch mit der vorigen. Beide Röhren gleichzeitig im selben Ofen erhitzt. Verschiedenes Aussehen und Gewicht des Ungelösten schon S. 256 geschildert. Inhalt beider Röhren filtriert. Lösungen A bzw. B; Filterrückstände A_1 bzw. B_1.

A nach Zusatz von Schwefelsäure destilliert, ausgeäthert usw. Sehr wenig anilinfreie Öltröpfchen von äußerst schwachem Anthranilgeruch. Diese mit 1 ccm Wasser nochmals destilliert und etwa 8 Tropfen bei 0°

[1]) Nur bei VI u. VII benützt.

mit wäßrigem Sublimat versetzt. Weiße, seideglänzende Nadeln, kaum für Schmelzpunkt-Bestimmung ausreichend. Beim Erwärmen mit Chlorkaliumlösung *reiner, deutlicher Anthranilgeruch.*

B gleichartig behandelt wie A. Wenig[1]) anilinfreie Tröpfchen von stärkerem Anthranilgeruch als die von A; nicht ganz klar in Wasser löslich. Wäßrige Lösung (fast 1 ccm) durch ein Naßfilter gegossen und mit 2 Tropfen nicht völlig gesättigtem Sublimat bei 0° versetzt. Weiße, seideglänzende Nadeln, auf Ton gegeben und mit Wasser gewaschen. Beim Erwärmen mit wäßrigem Chlorkalium reiner Anthranilgeruch. Schmelzp. 175°—176°, Typ 178°, Mischung 176°. *Identität mit Anthranilsublimat zweifellos.*

XII. A_1 (vom Versuch X, 0,6 g) mit 25 g Wasser 2 St. 50 Min. lang auf 153°—156° erhitzt. Druck. Ungelöstes (0,1 g) dunkelbraun, viel kohleartige Partikeln, Harz, irisierende Häutchen; keine Kristalle sichtbar. Filtriert und aus schwefelsaurer Lösung destilliert usw. Einige Öltröpfchen von starkem und reinem Anthranilgeruch. In 1 ccm Wasser gelöst, filtriert und mit wäßrigem Sublimat versetzt. Sofort weiße, seideglänzende Nadeln. Auf Ton abgesaugt und gewaschen. Beim Erwärmen mit Wasser und Chlorkalium reiner Anthranilgeruch. Schmelzp. 175° bis 176°, Typ 178°, Mischung 175°—176°. *Identität mit Anthranilsublimat zweifellos.*

XIII. 1,8 g Ax. + 52 g Wasser, 1 Stunde lang auf 154°—155° erhitzt; die Glasröhre lag in der Mitte der eisernen, ihre Länge betrug $^3/_4$ der letzteren. Ungelöstes — sehr viel weniger als die Hälfte des Ursprünglichen — enthält hellbraune Flocken, braunes Harz, kohleartig aussehende Blättchen; auf der Rohrwandung schwarzer Beschlag. Druck. Filtriert, nach Zusatz von Schwefelsäure destilliert, ausgeäthert usw. Einige stark nach Anthranil riechende Tröpfchen. Mit Wasser nochmals übergekocht, wobei das Anthranil in schwach gelblichen Tropfen abdestilliert, und der erste halbe Kubikzentimeter mit 4 Tropfen fast gesättigter, wäßriger Sublimatlösung versetzt. Sofort Brei weißer, seideglänzender Nädelchen. In Eis gestellt, auf Ton abgesaugt, 2 Mal mit je ein Tropfen Wasser gewaschen. Schmelzp. 175,5°, Typ 178°, Mischung 176°. Mit Kaliumchloridlösung erwärmt, entwickeln die abgesaugten und ausgewaschenen Nadeln reinen und intensiven Anthranilgeruch. *Identität mit Anthranil zweifellos.* Dieser Versuch entspricht fast genau dem von Bamberger-Elger, Ber. 42, 1665.

In der Hoffnung, die Decarboxylierung durch Zusatz einer Säure begünstigen zu können, wurde ferner $^1/_2$ g Ax. mit 22 ccm Wasser und 1 ccm konzentrierter Schwefelsäure 45 Min. lang auf 158°—162° — bei einem zweiten Versuch 30 Min. lang auf 170°—171° erhitzt; im ersten Fall trat keine Reaktion ein, im zweiten wurde zwar ein großer Teil Ax. zersetzt (auch Druck vorhanden), Anthranil war aber nicht nachweisbar.

Versuche, Ax. durch trocknes Erhitzen ihres Silber- oder Mercurosalzes

[1]) Bei der Destillation zeigte sich im Kühler ein Anflug einer weißen, festen Substanz.

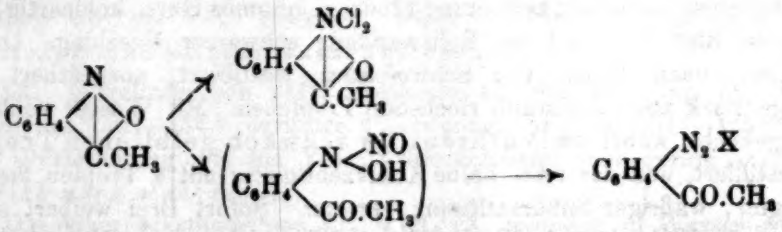
in Anthranil überzuführen, hatten — wie zu erwarten war — keinen Erfolg. Ersteres explodiert beim Erhitzen, letzteres verpufft; sie wurden daher mit etwa dem doppelten Volum Kieselpulver innig gemengt. Silberanthroxanat zersetzte sich unter diesen Umständen stoßweise unter Entwiklung brauner, sehr stechend riechender Dampfwolken; auch beim Mercurosalz trat plötzliche Rauchentwicklung ein. In keinem Fall war Anthranil zu riechen.

Das Mercuroanthroxanat fällt beim Vermischen sehr konzentrierter, wäßriger Lösungen des Natriumsalzes und des Mercuronitrats als kaum gefärbter Niederschlag aus; er scheint schwer von basischem Mercurosalz zu befreien und wurde nicht untersucht.

Für mich ist die Frage, ob aus Anthroxansäure Anthranil erhalten werden kann, hiermit endgültig erledigt.

II.

Herr Heller hat noch einen andern Versuch (den ich kürzlich gemeinsam mit Lublin veröffentlicht habe) mit ebenfalls negativem Resultat wiederholt. Elger und ich hatten 1903 gefunden[1]), daß Iz-Methylanthranil unter der Einwirkung von Nitrit und rauchender Salzsäure in ein Gemisch von Methylanthranildichlorid und diazotiertem o-Aminoacetophenon übergeht:



und bereits die Vermutung geäußert, daß der Bildung des Diazoniumsalzes diejenige des (oben eingeklammerten) o-Acetonitrosophenylhydroxylamins vorausgeht. Bamberger und Lublin[2]) wiederholten den Versuch, verwendeten aber statt 39-prozent. 23-prozent. Salzsäure und bewiesen die intermediäre Bildung des Nitrosamins durch einen Reagenzglasversuch, dessen Einzelheiten in präzisester Form und quantitativ mitgeteilt sind.[2])

Herr Heller[3]) hat es nun „*selbstverständlich bei einem Reagenzglasversuch nicht bewenden lassen, sondern die Reaktion*

[1]) Ber. 36, 1621 (1903). [2]) Das. 42, 1695 (1909).
[3]) Dies. Journ. [2] 80, 326 (1906).

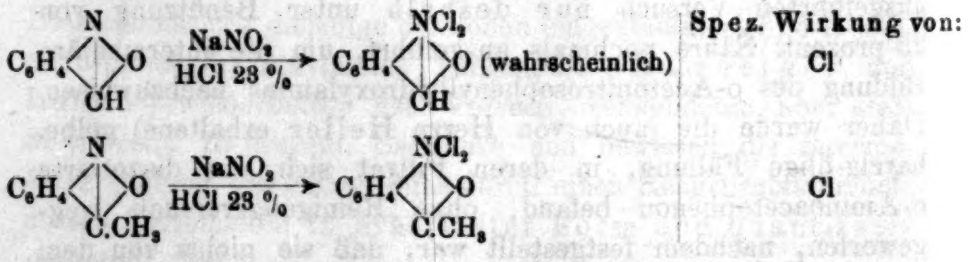
quantitativ durchgeführt." (Als ob wir das nicht getan hätten!) Er wiederholt unsern Versuch — jedenfalls in einem größern Gefäß — mit 1,3 g Methylanthranil und erhält die schon von Bamberger und Elger beschriebenen, oben genannten Endprodukte, findet aber trotz eifrigen Suchens keine Andeutung von o-Acetonitrosophenylhydroxylamin.

Ich hätte Herrn Heller dies negative Resultat voraussagen können. Nach Ausweis unseres Tagebuchs haben nämlich Lublin und ich den jetzt von Herrn Heller beschriebenen Versuch bereits im Juni 1908 ausgeführt, ebenfalls ohne das gesuchte Nitrosamin nachweisen zu können. Gerade dieser Mißerfolg veranlaßte uns damals, zu jenem Reagenzglasversuch überzugehen, durch den das Ziel in brillanter Weise erreicht wurde. Es gibt eben, wie jeder etwas erfahrene Experimentator weiß, Reaktionen, die nur bei kleinem Versuchsmaßstab gelingen. Diesen, von Lublin und mir aus guten Gründen allein empfohlenen Reagenzglasversuch hat Herr Heller überhaupt nicht wiederholt. Gleichwohl wagt er, zu behaupten, „der exakte Nachweis des Nitrosamins wäre von Herrn Bamberger noch zu bringen."

Das prinzipiell gleichartige Verhalten des Anthranils und Iz-Methylanthranils auch gegen salpetrige Säure bleibt also trotz des „Erstaunens" von Herrn Heller eine unumstößliche Tatsache.

Lublin und ich haben, wie aus Ber. 42, 1695 hervorgeht, den von Bamberger-Elger mit 39-prozent. Salzsäure ausgeführten Versuch nur deshalb unter Benützung von 23-prozent. Säure nochmals ausgeführt, um die intermediäre Bildung des o-Acetonitrosophenylhydroxylamins nachzuweisen. Daher wurde die (auch von Herrn Heller erhaltene) gelbe, harzig-ölige Fällung, in deren Filtrat sich das diazotierte o-Aminoacetophenon befand, ohne Reinigungsversuch weggeworfen, nachdem festgestellt war, daß sie nichts von dem gesuchten Nitrosamin enthält. Herr Heller hat sie gereinigt und mit Bamberger-Elgers Methylanthranildichlorid identifiziert; er hat also das Verdienst, gezeigt zu haben, daß die von letzteren mit 39-prozent. Salzsäure bewerkstelligte Reaktion auch mit 23-prozent. Säure durchführbar ist.

In Lublins und meiner Arbeit steht (a. a. O. 1686), daß Nitrit und 23-prozent. Salzsäure „keine quantitativ nennenswerten Mengen Chlor" entwickeln. Herr Heller bemängelt mit Recht, daß der Beweis für diese Behauptung fehlt. Er wurde nachträglich (s. unten) erbracht, obwohl er für das Anthranilproblem unwesentlich ist. Wenn Hr. Heller aus seiner Beobachtung (daß Methylanthranil auch mit 23-prozent. Salzsäure und Nitrit erhebliche Mengen Dichlorid liefert), den Schluß[1]) zieht, daß sich Salzsäure von dieser Verdünnung und salpetrige Säure allein (ohne Anwesenheit Chlor absorbierender Stoffe) unter Bildung quantitativ nennenswerter Mengen Chlor umsetzen, so ignoriert er das Gesetz der Massenwirkung. Ich darf ihm allerdings daraus keinen Vorwurf machen, denn ich sagte selbst in bezug auf Anthranil[2]): es kann daraus unter der Einwirkung von 23-prozent. Salzsäure und Nitrit kein Dichlorid in wesentlichem Betrag entstehen, da diese Stoffe keine quantitativ nennenswerten Mengen Chlor miteinander entwickeln. Diese theoretisch falsche Begründung hat keine praktischen Folgen gehabt, da Anthranil unter den genannten Bedingungen tatsächlich keine „quantitativ nennenswerten" Mengen seines Dichlorids ergibt. Daß von letzterem überhaupt etwas entsteht (was Lublin und ich wahrscheinlich gemacht haben, a. a. O. S. 1685 u. 1699), zeigt von neuem die Gleichartigkeit im Verhalten von Anthranil und Iz-Methylanthranil (daß quantitative Unterschiede bestehen, ist selbstverständlich); man kann also die Tabelle (a. a. O. S. 1688) noch durch folgende Zeichen vervollständigen:



Spez. Wirkung von:
Cl
Cl

Einwirkung von 23-prozent. Salzsäure auf Natriumnitrit.

Obwohl diese Reaktion für die Chemie des Anthranils ziemlich bedeutungslos ist, interessierte sie mich aus all-

[1]) Dies. Journ. [2] 80, 325. [2]) Ber. 42, 1686 (1909).

gemeinen Gründen. Herr Prof. Bosshard war so freundlich, auf meine Bitte im chem.-techn. Laboratorium des hiesigen Polytechnikums durch Herrn Vonderwahl die folgenden Versuche unter seiner Leitung anstellen zu lassen, für welche ich beiden Herren auch an dieser Stelle meinen Dank ausspreche.

Die Anordnung entsprach den Bamberger-Lublinschen Angaben[1]) — nur daß das Anthranil wegblieb, im geschlossenen Apparat zur Sammlung der entstehenden Gase gearbeitet und die Säure zum Nitrit gegeben wurde.

Zu 1,5 g reinstem, in Stücke zerschlagenem Natriumnitrit, das sich in einer Pulverflasche befand, ließ man innerhalb einer halben Stunde 37 g 23-prozent. Salzsäure stetig hinzutropfen; ein vorgekühlter Luftstrom, der eine Viertelstunde vorher und eine Stunde lang nachher durch den Apparat geleitet wurde, sorgte dafür, daß die erzeugten Gase vollkommen von zwei hintereinander geschaltelten Peligotröhren absorbiert wurden; letztere waren mit alkalischem Hydroperoxyd beschickt (insgesamt 80 ccm 10 prozent. Natronlauge und 60 ccm (etwa) 3-prozent., Salzsäure und Kochsalz enthaltendes Superoxyd). Die Temperatur wurde dauernd auf -16° bis -17° gehalten. Nach beendetem Versuch wurde der Inhalt der Vorlage 15 Min. lang gekocht, auf 250 ccm gebracht, von denen zwei, zuvor mit Essigsäure neutralisierte Anteile von je 50 ccm mit $^1/_{10}$-normalem Silbernitrat (Indicator: Kaliumchromat) titriert wurden, um die in der Vorlage enthaltene Salzsäure zu bestimmen. Die übrigen 150 ccm wurden annähernd mit Salpetersäure neutralisiert, zur Umwandlung von Chlorat in Chlorid mit schwefliger Säure reduziert, zur Entfernung der letzteren im Kohlendioxydstrom gekocht, nach dem Erkalten mit Lauge neutralisiert und wieder auf das Volumen von 150 ccm aufgefüllt.

Von dieser, das Chlor nur in ionisierter Form enthaltenden Lösung titrierte man zweimal je 50 ccm mit $^1/_{10}$-norm. Silbernitrat (Faktor = 0,989).

I.	50 ccm brauchten vor der Reduktion	50,90 ccm	Silberlösung
„	„ „ nach „	51,25 „	„
	50 ccm	0,35 ccm	„
	250 „	1,75 „	„

1,75 g Nitrit erzeugen 0,006 g Chlor.

[1]) Ber. 42, 1690 (1909).

II. 50 ccm brauchten vor der Reduktion 51,21 ccm Silberlösung
" " " nach " " 51,75 " "
50 ccm 0,54 ccm "
250 " 2,70 " "

1,75 g Nitrit erzeugen 0,0094 g Chlor.
Mittel = 0,0075 g Chlor.

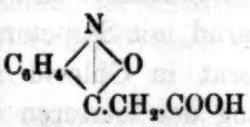
Als die 1,75 g Natriumnitrit in 10 ccm Wasser gelöst, im übrigen aber gleich verfahren wurde, ergaben sich bei drei Versuchen: 0,0028 g bzw. 0,0035 g bzw. 0,0054 g Chlor. Bei den zwei ersten dieser Versuche war die Temperatur wiederum etwa – 16°, beim dritten + 14°.

Ob nicht ein anderes Oxydationsprodukt der Salzsäure (etwa, was nicht eben wahrscheinlich ist, unterchlorige Säure) durch salpetrige Säure erzeugt wird, geht aus diesen Versuchen selbstredend nicht hervor. Sie zeigen jedoch — und darauf kommt es allein an — daß salpetrige Säure unter den in Frage kommenden Bedingungen nicht in „quantitativ nennenswertem" Maß auf 23-prozent. Salzsäure einwirkt, meine diesbezügliche Bemerkung[1]) also zutreffend ist.

Wenn Herr Heller „durch seine Versuche genau zum gegenteiligen Schluß gelangt" ist[2]), so beruht dieser Schluß auf einem Irrtum.

III.

In einer soeben erschienenen Mitteilung von Heller und Tischner[3]) heißt es in Bezug auf die Homoanthroxansäure,



(β,γ-Benzisoxazol-Iz-Essigsäure), daß das von Bamberger[4]) an sämtlichen β,γ-Benzisoxazolen (Anthranilen) geprüfte Verhalten *„gegen Nitrit in stark salzsaurer Lösung hier ebensowenig charakteristisch ist wie bei der Anthroxansäure"*[5]) und in einer

---

[1]) A. a. O. S. 1686.
[2]) Dies. Journ. [2] **80**, 325 (1909).
[3]) Ber. **42**, 4557 (1909). [4]) Ber. **42**, 1707.
[5]) Nebenbei bemerkt, habe ich diese in 75-prozent. Schwefelsäure (a. a. O. S. 1711) mit Nitrit behandelt und (a. a. O. S. 1709, 1710) besonders hervorgehoben, daß „die Art (der Diazotierung der Benzisoxazole) für jeden Fall ermittelt werden muß."

Fußnote: „*In diesem Falle entsteht mit α- und β-Naphtolat eine schwach braunstichige Rotfärbung, doch ist das keine normale Kupplung; es wird kein Farbstoff abgeschieden und die Färbung steht in keinem Verhältnis zur angewandten Substanzmenge; ausserdem wird durch Natronlauge allein, ebenso wie bei der Anthroxansäure, eine qualitativ ganz gleiche Färbung erzielt.*“

Wenn Herr Heller bei der Anthroxansäure nur eine „braunstichige Rotfärbung“ konstatierte, so hat er den Versuch nicht in der von mir vorgeschriebenen Weise[1]) ausgeführt; sonst hätte er, wie ich mich eben von neuem überzeugt habe, ein reines und intensives Rot erhalten. Als der Versuch auf 3 Wochen ausgedehnt wurde, entstand (in einem Fall) sogar ein äußerst starkes Rotviolet — beim Blindversuch, bei welchem in naphtolfreie Lauge gegossen wurde, ein schwaches bräunliches Gelb. Daß ich den Farbstoff nicht isoliert habe, ist Ber. 42, 1709 besonders vermerkt. Die Bemerkung, „*dass kein Farbstoff abgeschieden wird*“ (es handelt sich um das Diazoniumsalz einer Carbonsäure!) ist mir ebenso unverständlich, wie der Schlußsatz obiger Fußnote.

Daß die Färbung in keinem Verhältnis zur angewandten Substanzmenge steht, mag wohl sein. Ich habe selbst darauf hingewiesen, daß die Diazotierung der β,γ-Benzisoxazole bisweilen (z. B. bei den Iz-arylierten) nur eine ganz untergeordnete Nebenreaktion ist. Das könnte auch bei der Anthroxansäure der Fall sein.

Ich vermute, daß auch die Homoanthroxansäure nach der Behandlung mit salpetriger Säure bei zweckmäßiger Versuchsanordnung eine „normale Kupplungsfarbe“ geben wird.

Zürich, Analyt.-chem. Laborat. des eidgenöss. Polytechnikums.

---

[1]) S. v. S. 264 Note 5).

Über terpen- und sesquiterpenfreie ätherische Öle;[1])

von

E. Böcker.

(Mitteilung aus dem Laboratorium der Firma E. Sachsse & Co. in Leipzig.)

Bekanntlich bestehen die meisten natürlichen ätherischen Öle aus Gemischen von sauerstoffhaltigen Verbindungen und Kohlenwasserstoffen. In bezug auf ihren technischen Wert stehen letztere bei der größeren Mehrzahl der Öle weit hinter den sauerstoffhaltigen Bestandteilen, den eigentlichen Aromastoffen der ätherischen Öle, zurück. Denn die Kohlenwasserstoffe besitzen fast durchweg einen nur schwachen, zum Teil sogar unangenehmen Geruch bzw. Geschmack, auch lösen sie sich nur sehr wenig in wäßrigem Alkohol niederer Grade und neigen in hohem Maße zur Verharzung — Eigenschaften, die sich bei der praktischen Verwendung vieler ätherischer Öle sehr störend bemerkbar machen. Die Technik hat sich deshalb bereits seit längerer Zeit damit befaßt, die Kohlenwasserstoffe aus den natürlichen ätherischen Ölen zu entfernen, um so zu ausgiebigen, haltbaren, in verdünntem Alkohol leicht löslichen Ölen zu gelangen.

Begnügte man sich anfangs damit, aus den in Betracht kommenden naturellen Ölen einen Teil der niedrig siedenden Kohlenwasserstoffe (Terpene im weiteren Sinne) zu entfernen, so ermöglichte später die Vervollkommnung der Destillier-einrichtungen, diese Terpenkohlenwasserstoffe gänzlich zu be-

---

[1]) Unter dem gleichen Titel ist vom Verfasser in der 1909 erschienenen Otto Wallach-Festschrift (Verlag von Vandenhoek & Ruprecht-Göttingen) eine ausführlichere Arbeit veröffentlicht worden. Die vorliegende Abhandlung ist eine kurze Zusammenfassung der wichtigsten, in der Festschrift enthaltenen Angaben und bietet in der Tabelle am Schluß die Möglichkeit einer bequemen vergleichenden Orientierung über die Hauptunterschiede in den Eigenschaften natureller und kohlenwasserstoffbefreiter ätherischer Öle.

seitigen (terpenfreie Öle). Nur unvollkommen gelang dagegen bei den meisten Ölen die Entfernung der höher siedenden Kohlenwasserstoffe, der Sesquiterpene. Es hängt das mit der Lage der Siedepunkte zusammen, die bei den Sesquiterpenen und bei den sauerstoffhaltigen Bestandteilen meist nur geringe gegenseitige Unterschiede aufweist. Die völlige Beseitigung aller Kohlenwasserstoffe mit Einschluß der Sesquiterpene, also die Gewinnung terpen- und sesquiterpenfreier ätherischer Öle, bildete den Gegenstand der Arbeiten, die ich im Laboratorium und Betrieb der Firma E. Sachsse & Co.-Leipzig vor etwa drei Jahren begonnen und nunmehr, im großen und ganzen, zum Abschluß gebracht habe. Über die dabei erhaltenen Ergebnisse, soweit sie mir für weitere Kreise von Interesse erscheinen, will ich im folgenden kurz berichten.

Als Ausgangsmaterial für die Darstellung terpen- und sesquiterpenfreier Öle dienten mir, wo irgend möglich, unter eigner Kontrolle im Großbetrieb destillierte ätherische Öle. Wo die Verwendung eigner Destillate nicht zu ermöglichen war, gelangten von zuverlässiger Seite bezogene, sorgfältig auf Echtheit geprüfte normale Handelsöle zur Verarbeitung. Um für das Studium der Eigenschaften der terpen- und sesquiterpenfreien Öle ein möglichst umfangreiches Vergleichsmaterial zu erhalten, wurden an jeder einzelnen Ölart ca. 10 Verarbeitungen auf terpen- und sesquiterpenfrei vorgenommen, und zwar an Material verschiedener Darstellungen bzw. Lieferungen.

Über das Arbeitsverfahren, durch welches ich zu den reinen terpen- und sesquiterpenfreien Ölen gelangt bin, sowie über die für diesen Zweck neu konstruierten Apparate kann ich an dieser Stelle keine speziellen Mitteilungen machen, da es sich hierbei um Fabrikationsgeheimnisse handelt. Jedenfalls ist ein solch summarisches Verfahren, wie die Wasserdampfdestillation zur Gewinnung der natürlichen ätherischen Öle, für die Darstellung kohlenwasserstoffbefreiter Öle ausgeschlossen. Vielmehr bedingt die große Verschiedenheit der Zusammensetzung der natürlichen Öle eine individuelle Bearbeitung jeder einzelnen Ölart. Deshalb ist eine recht genaue Kenntnis des Siedeverhaltens der zu bearbeitenden Öle Vorbedingung für den Erfolg.

Das Ziel der Bearbeitung war in allen Fällen das gleiche: restlose, aber ausschließliche Beseitigung sämtlicher Kohlenwasserstoffe. Diese Aufgabe durfte nur dann als gelöst gelten, wenn es gelungen war, das zu bearbeitende Öl in zwei Teile zu zerlegen: einerseits das Gemisch der abgetrennten Kohlenwasserstoffe, das keine Aromastoffe mehr enthalten durfte, andrerseits als Summe der Aromastoffe das terpen- und sesquiterpenfreie Öl, welches keine Kohlenwasserstoffe mehr enthalten durfte. Auf den ersteren Punkt, daß nämlich die abgetrennten Kohlenwasserstoffe keine Aromastoffe mehr enthalten dürfen, will ich als besonders wichtig aus dem Grunde hinweisen, weil man in der Praxis nicht selten als terpenfrei bezeichnete Öle antrifft, die zwar terpenfrei sind, aber der oben charakterisierten Forderung absolut nicht entsprechen; denn es fehlt ihnen ein Teil der im naturellen Öl enthaltenen Aromastoffe, — ein Beweis dafür, daß diese Erzeugnisse nichts anderes sind, als nach Gutdünken des betreffenden Fabrikanten ausgewählte Einzelfraktionen.

Nachdem die Frage der Herstellung der terpen- und sesquiterpenfreien Öle im Sinne völliger, aber ausschließlicher Kohlenwasserstoffbeseitigung in jedem Einzelfall als gelöst gelten durfte, interessierte es vor allem, die Eigenschaften der so erhaltenen Öle kennen zu lernen. Es wurden daher die gleichen Bestimmungen, die vor der Verarbeitung auf terpen- und sesquiterpenfrei an den einzelnen naturellen Ölen vorgenommen waren, nun an den entsprechenden kohlenwasserstoffbefreiten Ölen ausgeführt. Die Bestimmungen galten der Ermittlung des spezifischen Gewichts, des optischen Drehungsvermögens, der Löslichkeit in Spriten verschiedener Grade; ferner, wo zur Charakteristik des einzelnen Öls erforderlich, der Ermittlung der Verseifungszahl, Esterzahl, Säurezahl, Acetylierungszahl; des Aldehydgehalts, Phenolgehalts und des Erstarrungspunktes. Alle diese Bestimmungen wurden nach den für ätherische Öle üblichen Methoden, auf die ich nicht näher einzugehen brauche, ausgeführt.

Indem nun diese beiderseitigen Untersuchungsbefunde paarweise in Vergleich gestellt wurden, war es möglich, ein klares Bild der Veränderungen zu erhalten, welche naturelle

ätherische Öle durch die Entfernung ihrer Kohlenwasserstoffe erleiden. Dieser Vergleich ergab nun die wichtige Tatsache, daß bei Beseitigung aller Kohlenwasserstoffe die physikalischen und chemischen Eigenschaften der ätherischen Öle typische, für eine jede Ölart charakteristische Veränderungen erfahren. Das will sagen, daß wir in den wirklich terpen- und sesquiterpenfreien Ölen in ganz demselben Sinn bestimmte, fabrikatorischer Willkür nicht unterliegende Bearbeitungsformen zu erblicken haben, wie in den normal hergestellten naturellen ätherischen Ölen. Die Grenzen, in welchen sich die chemischen und physikalischen Eigenschaften einer und derselben Ölart zu bewegen pflegen, sind nach meinen Erfahrungen bei den terpen- und sesquiterpenfreien Ölen — offenbar zufolge ihrer sehr wenig schwankenden Zusammensetzung — im allgemeinen enger, als bei den entsprechenden naturellen Ölen. (Vergl. Tabelle). Dieser Umstand rechtfertigt ohne Zweifel auch für die terpen- und sesquiterpenfreien Öle die Aufstellung bestimmter Anforderungsnormen, wie sie sich für die naturellen ätherischen Öle als Schutz gegen Verfälschungen oder Beraubungen schon seit langem bestens bewährt haben. Nach dieser Richtung hin eine erste Anregung zu bieten, ist der Hauptzweck der Veröffentlichung nachstehender Tabelle, in welcher die der Untersuchung leicht zugänglichen Eigenschaften der von mir dargestellten terpen- und sesquiterpenfreien Öle mit denen der entsprechenden naturellen Öle in Vergleich gestellt sind. Selbstverständlich halte ich meine diesbezüglichen Beobachtungen hiermit keineswegs für abgeschlossen; vielmehr benutze ich jede Gelegenheit der Neudarstellung dieser Öle, welche seitens der Firma E. Sachsse & Co.-Leipzig für den Handel hergestellt werden, zur Nachprüfung.

Indessen bedeutet die Feststellung der Eigenschaften erst den Anfang einer rationellen wissenschaftlichen Untersuchung, durch welche die Zusammensetzung dieser interessanten Öle aufzuklären bleibt. Hier dürfte sich manche lohnende Aufgabe bieten. Denn es fehlt uns immer noch bei einer ganzen Reihe wichtiger ätherischer Öle die Kenntnis gerade der charakteristischen Aromastoffe. Daß dahin zielende Untersuchungen bei Verwendung kohlenwasserstoffbefreiter Öle mehr

Aussicht auf Erfolg bieten, als bei Anwendung stark kohlenwasserstoffhaltiger natureller Öle, liegt auf der Hand. Diesbezügliche Arbeiten sind denn auch im Laboratorium der Firma E. Sachsse & Co. in Angriff genommen worden. Neben der Auffindung neuer Bestandteile sollen sie vor allem dem Zwecke dienen, die Mengenverhältnisse der wichtigsten sauerstoffhaltigen Bestandteile bei den einzelnen Ölen festzustellen.

Den in der Tabelle enthaltenen Angaben selbst brauche ich nur einige Bemerkungen allgemeiner Natur vorauszuschicken.

Die Unterschiede in den chemischen und physikalischen Eigenschaften einerseits der naturellen, andrerseits der zugehörigen kohlenwasserstoffbefreiten Öle sind naturgemäß am größten bei den Ölarten, deren naturelle Formen reichliche Mengen Kohlenwasserstoffe enthalten (diese Öle sind in der Tabelle durch fetten Druck hervorgehoben). — Das spezifische Gewicht der terpen- und sesquiterpenfreien Öle ist fast durchweg höher, als das der entsprechenden naturellen Öle, und auch hierin sind die Unterschiede in der Regel um so bedeutender, je größer der Prozentgehalt an Kohlenwasserstoffen, speziell Terpenen, im naturellen Öl ist.

Das optische Drehungsvermögen weist in vielen Fällen sehr starke Veränderungen auf. Ein besonders markantes Beispiel hierfür ist das Selleriesamenöl, bei dem sich die sehr hohe Rechtsdrehung des naturellen Öls (+ 55° bis + 80°) durch die Beseitigung der Terpene und Sesquiterpene in eine fast ebenso starke Linksdrehung (— 40° bis — 60°) umkehrt. — Am auffälligsten jedoch sind die Löslichkeitsunterschiede der naturellen und der zugehörigen kohlenwasserstoffbefreiten Öle, wie aus der Tabelle ersichtlich ist. Ölarten, bei denen die naturelle Form kaum in 96-prozent. Alkohol löslich ist, lösen sich in terpen- und sesquiterpenfreier Bearbeitungsform bereits in wenigen Teilen 69-prozent. Sprits (z. B. Canangaöl, Citronenöl, Ingweröl, Pomeranzenöl, Wacholderbeeröl usw.). Diese enorme Verbesserung der Löslichkeit in verdünntem Alkohol ist es, die im Verein mit der Erhöhung der Ausgiebigkeit und Vergrößerung der Haltbar-

keit den terpen- und sesquiterpenfreien Ölen überall da größte praktische Beachtung sichern, wo naturelle Öle wegen hohen Kohlenwasserstoffgehalts versagen.

Noch möchte ich eine eigenartige Erscheinung mitteilen, die ich beim terpen- und sesquiterpenfreien Selleriesamen- und Wachholderbeeröl beobachtet habe. Die ausgezeichnete Löslichkeit der frisch dargestellten kohlenwasserstofffreien Bearbeitungsformen verschlechtert sich bei diesen beiden Ölen mit der Zeit derart, daß sich die Öle kaum noch in 96-prozentigem Sprit lösen lassen. Offenbar ist das die Folge von Polymerisationen sauerstoffhaltiger Verbindungen. Diese Veränderungen gehen langsam, aber stetig vor sich. Es gibt ein sehr einfaches und zuverlässiges Mittel, dieser unangenehmen Erscheinung zu begegnen: Auflösung des frisch bereiteten terpen- und sesquiterpenfreien Selleriesamen- bzw. Wachholderbeeröls in Alkohol (z. B. 1 : 1 in 80- oder 90-prozent. Sprit). In dieser Form bleibt die hohe Löslichkeit der beiden Öle anscheinend dauernd unvermindert erhalten. Jedenfalls habe ich bei Präparaten, die ich seit über $1^1/_2$ Jahren in alkoholischer Lösung aufbewahre, nicht die geringste Abnahme der Löslichkeit konstatieren können. Die polymerisationshindernde Wirkung des Alkohols beruht vielleicht darauf, daß das Lösungsmittel mit den zur Polymerisation neigenden Stoffen lose Verbindungen bildet und dadurch diese Stoffe hindert, sich unter einander zu verbinden.

Vergleichende Tabelle der Eigenschaften natureller und terpen- und sesquiterpenfreier ätherischer Öle.

Erläuterungen zu den Rubriken.

1. Name des Öls: Fettgedruckt sind die Namen derjenigen Öle, deren terpen- und sesquiterpenfreie Formen besonders auffällige Unterschiede gegenüber den entsprechenden naturellen Formen aufweisen.

2. Darstellungsform: nat. bedeutet naturelles Öl, t. u. s. bedeutet terpen- und sesquiterpenfreies Öl.

3. Spez. Gew. (D_{15}): grundsätzlich bei + 15° bestimmt. Die Fälle, in denen von dieser Regel abgewichen werden mußte, sind besonders gekennzeichnet.

4. Opt. Drehung (α_D): für die *D*-Linie (Natriumlicht) bestimmt; Rohrlänge 10 cm; Temperatur 15° bis 20°.

5. Löslichkeit in Sprit (*L*): Die Zahlen am Fuß von *L* bedeuten den Spiritusgrad in Volumprozenten. Die angegebenen Lörlichkeitswerte beziehen sich auf Raumteile. Die Bestimmungen sind bei Zimmertemperatur ausgeführt.

6. Sonstige Eigenschaften: V. Z. bedeutet Verseifungszahl S. Z. Säurezahl, E. Z. Esterzahl, Acet. Z. Acetylierungszahl; E. P. bedeutet Erstarrungspunkt.

Name des Öls	Form	D_{15}	α_D	L	Sonstige Eigenschaften
Angelikawurzelöl	nat.	0,857 bis 0,910	+ 15° bis + 31°	L_{90} = meist unlöslich	V. Z. = ca. 15 bis 22; Acet. Z. = ca. 30 bis 40
	t. u. s.	0,975 bis 0,988	schwach + bis —	L_{60} = 1 : 2,5 bis 4	V. Z. = ca. 75 bis 95; Acet. Z. = ca. 200 bis 230
Anisöl	nat.	0,980 bis 0,990	— 1° bis — 2°	L_{90} = 1 : 1,5 bis 5	E. P. = + 14° bis + 19°
	t. u. s.	0,982 bis 0,988	— 0° 15′ bis — 1°	L_{80} = 1 : 9 bis 12	E. P. = + 17° bis + 20°
Bayöl, westindisch	nat.	0,965 bis 0,980	links bis — 2°	L_{90} = meist unlöslich	50 bis 65 % Phenole
	t. u. s.	1,030 bis 1,045	meist inaktiv	L_{60} = 1 : 1,2 bis 1,5	65 bis 85 % Phenole
Bergamottöl, Reggio	nat.	0,882 bis 0,886	+ 8° bis + 22°	L_{90} = 1 : 0,25 bis 0,5	30 bis 40 % Linalylacetat; 4,5 bis 6 % nicht flüchtiger Rückstand
	t. u. s.	0,886 bis 0,890	— 6° bis — 10°	L_{60} = 1 : 2 bis 4	50 bis 60 % Linalylacetat; kein Rückstand
Birkenknospenöl	nat.	0,955 bis 0,980	links drehend	L_{90} = Abscheidung von Paraffin	S. Z. = ca. 2 bis 3; E. Z. = ca. 35 bis 50; Acet. Z. = ca. 140 bis 160
	t. u. s.	0,970 bis 0,980	stärker links drehend	L_{60} = 1 : 5 bis 7	S. Z. = ca. 2 bis 3; E. Z. = ca. 40 bis 55; Acet. Z. = ca. 170 bis 200

Name des Öls	Form	D_{15}	α_D	L	Sonstige Eigenschaften
Calmusöl	nat.	0,955 bis 0,970	+ 10° bis + 32°	L_{90} = meist 1:0,5	V. Z. = ca. 5 bis 10; Acet. Z. = ca. 25 bis 35
	t. u. s.	0,996 bis 1,015	+ 4° bis + 9°	L_{60} = 1:2 bis 4	V. Z. = ca. 13 bis 17; Acet. Z. = ca. 50 bis 70
Canangaöl, Java	nat.	0,910 bis 0,930	− 15° bis − 35°	L_{90} = nicht löslich	V. Z. = ca. 7 bis 28; Acet. Z. = ca. 20 bis 40
	t. u. s.	0,900 bis 0,915	− 8° bis − 20°	L_{60} = 1:2 bis 4	V. Z. = ca. 20 bis 40; Acet Z. = ca. 185 bis 220
Cardamomöl, Malabar	nat.	0,930 bis 0,942	+ 26° bis + 33°	L_{60} = 1:4 bis 5	V. Z. = ca. 115 bis 130; Acet. Z. = ca. 145 bis 160
	t. u. s.	0,943 bis 0,956	+ 33° bis + 46°	L_{60} = 1:2 bis 3	V. Z = ca. 145 bis 170; Acet. Z. = ca. 175 bis 210
Cedernholzöl	nat.	0,940 bis 0,960	− 27° bis − 41°	L_{90} = 1:10 bis 25	V. Z. = ca. 5 bis 9; Acet Z. = ca. 40 bis 50
	t. u. s.	0,985 bis 0,998	+ 2° bis + 12°	L_{80} = 1:1 bis 2	V. Z. = ca. 8 bis 14; Acet. Z. = ca. 80 bis 100
Citronellöl, Ceylon	nat.	0,890 bis 0,920	− 6° bis − 20°	L_{80} = 1:1, oft opalesz.	50 bis 60% Geraniol + Citronellal
	t. u. s.	0,910 bis 0,930	− 2° bis − 5°	L_{60} = 1:1,5 bis 2,5	80 bis 95% Geraniol + Citronellal
Citronellöl, Java	nat.	0,886 bis 0,900	links bis − 3°	L_{80} = 1:1, oft opalesz.	75 bis 85% Geraniol + Citronellal
	t. u. s.	0,890 bis 0,905	meist inaktiv	L_{60} = 1:1,5 bis 2,5	80 bis 95% Geraniol + Citronellal
Citronenöl	nat.	0,857 bis 0,862	+ 58° bis + 64°	L_{90} = nicht löslich	ca. 4 bis 6% Aldehyd

					+ Citronellal
Citronenöl	nat.	0,857 bis 0,862	+ 58° bis + 64°	L_{90} = nicht löslich	ca. 4 bis 6 % Aldehyd
	t. u. s.	0,895 bis 0,909	meist schwach —	L_{69} = 1 : 1,75 bis 2	ca. 60 bis 74 % Aldehyd
Corianderöl	nat.	0,870 bis 0,885	+ 8° bis + 14°	L_{69} = 1 : 2,5 bis 3	V. Z. = ca 8 bis 12
	t. u. s.	0,876 bis 0,885	+ 9° bis + 12°	L_{69} = 1 : 2	V. Z. = ca. 12 bis 16
Cuminöl	nat.	0,910 bis 0,930	+ 4° bis + 8°	L_{80} = 1 : 3 bis 12	ca. 30 bis 55 % Cuminaldehyd
	t. u. s.	0,965 bis 0,975	meist inaktiv	L_{69} = 1 : 5 bis 7	ca. 95 bis 100 % Cuminaldehyd
Cypressenöl	nat.	0,869 bis 0,878	+ 17° bis + 26°	L_{90} = unlöslich	V. Z. = ca. 10 bis 17; Acet. Z. = ca. 20 bis 35
	t. u. s.	0,970 bis 0,990	+ 3° bis + 9°	L_{69} = 1 : 3 bis 6	V. Z. = ca. 50 bis 65; Acet. Z. = ca. 120 bis 145
Dilläl	nat.	0,897 bis 0,915	+ 74° bis + 80°	L_{80} = 1 : 5 bis 8	ca. 33 bis 50 % Carvon
	t. u. s.	0,960 bis 0,965	+ 52° bis + 62°	L_{69} = 1 : 1,5 bis 2	ca. 95 bis 98 % Carvon
Edeltannennadelöl	nat.	0,868 bis 0,875	— 20° bis — 60°	L_{90} = 1 : 5 bis 8	ca. 4 bis 5,5 % Bornylacetat
	t. u. s.	0,950 bis 0,970	— 15° bis — 26°	L_{80} = 1 : 0,5 bis 1	ca. 40 bis 55 % Bornylacetat
Edeltannenzapfenöl	nat.	0,852 bis 0,865	— 60° bis — 83°	L_{90} = 1 : 6 bis 8	0 bis 3 % Bornylacetat; Acet. Z. = ca. 7 bis 15
	t. u. s.	0,930 bis 0,950	— 15° bis — 40°	L_{69} = 1 : 2,5 bis 5	7 bis 15 % Bornylacetat Acet. Z. = 145 bis 175
Eukalyptusöl, globul.	nat.	0,910 bis 0,930	+ 1° bis + 15°	L_{69} = 1 : 2,8 bis 3,5	ca. 60 bis 85 % Cineol
	t. u. s.	0,925 bis 0,930	meist inaktiv	L_{69} = 1 : 1,5 bis 2	ca. 90 bis 95 % Cineol
Fichtennadelöl, sibirisch	nat.	0,904 bis 0,918	— 39° bis — 42°	L_{90} = 1 : 1 bis 1,5	ca. 28 bis 37 % Bornylacetat
	t. u. s.	0,979 bis 0,986	— 36° bis — 40°	L_{69} = 1 : bis 5	ca. 80 bis 90 % Bornylacetat

Name des Öls	Form	D_{15}	α_D	L	Sonstige Eigenschaften
Galgantöl	nat.	0,915 bis 0,925	— 1° bis — 3°	L_{90} = 1 : 0,5 bis 1	ca. 5 bis 8 % Cineol
	t. u. s.	0,938 bis 0,950	— 3° bis + 3°	L_{60} = 1 : 2 bis 4	ca 20 bis 30 % Cineol
Geraniumöl, Réunion	nat.	0,887 bis 0,897	— 7° bis — 12°	L_{60} = 1 : 2,5 bis 3	ca. 25 bis 32 % Geranyltiglinat
	t. u. s.	0,890 bis 0,895	— 8° bis — 13°	L_{60} = 1 : 1,8 bis 2,5	28 bis 35 % Geranyltiglinat
Geraniumöl, spanisch	nat.	0,896 bis 0,902	— 10° bis — 12°	L_{60} = unlöslich	33 bis 43 % Geranyltiglinat
	t. u. s.	0,890 bis 0,900	— 10° bis — 13°	L_{60} = 1 : 2,5 bis 3	40 bis 48 % Geranyltiglinat
Hopfenöl	nat.	0,855 bis 0,888	schwach +	L_{90} = meist unlösl.	V. Z. = ca. 20 bis 40; Acet. Z. = ca. 40 bis 55
	t. u. s.	0,935 bis 0,950	+ 1° bis — 1°	L_{80} = 1 : 0,5 bis 1	V. Z. = ca. 60 bis 90; Acet. Z. = ca. 120 bis 160
Ingweröl	nat.	0,875 bis 0,885	— 25° bis — 45°	L_{90} = oft unlöslich	V. Z. = ca. 4 bis 8; Acet. Z. = ca. 25 bis 40
	t. u. s.	0,934 bis 0,947	schwach + bis —	L_{60} = 1 : 2 bis 4	V. Z. = ca. 25 bis 40; Acet. Z. = ca. 160 bis 185
Krauseminzöl	nat.	0,918 bis 0,938	— 35° bis — 50°	L_{90} = oft unlöslich	ca. 45 bis 55 % l-Carvon
	t. u. s.	0,950 bis 0,964	— 47° bis — 52°	L_{60} = 1 : 2 bis 3	ca. 80 bis 95 % l-Carvon
Kümmelöl	nat.	0,905 bis 0,915	+ 70° bis + 80°	L_{80} = 1 : 3 bis 12	ca. 45 bis 60 % r-Carvon
	t. u. s.	0,962 bis 0,965	+ 58° bis + 62°	L_{60} = 1 : 1,5 bis 2	ca. 97 bis 99 % r-Carvon
Kuromojiöl (Handelsware)	nat.	0,890 bis 0,905	— 10° bis — 15°	L_{80} = unlöslich	V. Z. = ca. 25 bis 45; Acet. Z. = ca. 120 bis 150
	t. u. s.	0,900 bis 0,910	— 6° bis — 10°	L_{60} = 1 : 1,8 bis 2,5	V. Z. = ca. 50 bis 65; Acet. Z. = ca. 165 bis 185
Latschen-	nat.	0,865 bis 0,875	— 4° bis — 10°	L_{90} = 1 : 1,5 bis 2,5	ca. 4 bis 7 % Bornylacetat

Latschenkieferöl	nat.	0,865 bis 0,875	— 4° bis — 10°	L_{96} = 1 : 1,5 bis 2,5	ca. 4 bis 7 % Bornylacetat
	t. u. s.	0,940 bis 0,955	— 15° bis — 25°	L_{80} = 1 : 0,5 bis 1	ca. 30 bis 45 % Bornylacetat
Lavendelöl, franz.	nat.	0,885 bis 0,895	— 3° bis — 9°	L_{69} = 1 : 3	ca. 30 bis 40 % Linalylacetat
	t. u. s.	0,887 bis 0,895	— 5° bis — 10°	L_{69} = 1 : 2,2 bis 2,5	ca. 37 bis 50 % Linalylacetat
Lemongrasöl	nat.	0,897 bis 0,903	schwach + bis —	L_{69} = 1 : 2,2 bis 3	75 bis 85 % Citral
	t. u. s.	0,892 bis 0,900	meist schwach —	L_{69} = 1 : 1,7 bis 2	80 bis 90 % Citral
Limetteöl, westindisch, destilliert	nat.	0,860 bis 0,868	+ 37° bis + 50°	L_{90} = 1 : 3,5 bis 50	V. Z. = ca. 3 bis 5; Acet. Z. = ca. 40 bis 50
	t. u. s.	0,930 bis 0,945	linksdrehend	L_{69} = 1 : 1,5 bis 2	V. Z. = ca. 10 bis 20; Acet. Z. = ca. 170 bis 230
Limetteöl, westind., handgepreßt	nat.	0,872 bis 0,900	+ 30° bis + 45°	L_{90} = unlöslich	ca. 10 bis 20 % Citral
	t. u. s.	0,893 bis 0,905	schwach + bis —	L_{69} = 1 : 2 bis 3	ca. 75 bis 85 % Citral
Linaloeöl	nat.	0,875 bis 0,895	+ 2° bis — 12°	L_{69} = 1 : 2 bis 2,5	V. Z. = ca. 7 bis 12
	t. u. s.	0,880 bis 0,897	inaktiv bis — 12°	L_{69} = 1 : 1,4 bis 1,8	V. Z. = ca. 15 bis 30
Lorbeerblätteröl	nat.	0,915 bis 0,930	— 15° bis — 19°	L_{80} = 1 : 2 bis 3	
	t. u. s.	0,930 bis 0,945	— 8° bis — 14°	L_{69} = 1 : 1,7 bis 2	
Majoranöl, deutsch	nat.	0,890 bis 0,910	+ 5° bis + 25°	L_{80} = 1 : 1,8 bis 2,5	V. Z. = ca. 7 bis 18
	t. u. s.	0,905 bis 0,915	+ 10° bis + 20°	L_{69} = 1 : 2,5 bis 4	V. Z. = ca. 15 bis 30
Mandarinenöl	nat.	0,853 bis 0,858	+ 65° bis + 75°	L_{90} = unlöslich	V. Z. = ca. 3 bis 5
	t. u. s.	0,935 bis 0,970	meist schwach +	L_{69} = 1 : 2 bis 4	V. Z. = ca. 75 bis 125

Name des Öls	Form	D_{15}	α_D	L	Sonstige Eigenschaften
Muskatnußöl	nat.	0,865 bis 0,920	+ 5° bis + 30°	L_{90} = 1 : 2 bis 3	
	t. u. s.	1,01 bis 1,10	schwach +	L_{80} = 1 : 3,5 bis 5	
Myrrhenöl	nat.	nahezu 1	unbestimmbar	L_{90} = 1 : 10 bis 15	V. Z. meist ca. 40 bis 60
	t. u. s.	D_{40} = 1,08 bis 1,1	unbestimmbar	L_{80} = mischbar	V. Z. meist über 100. Lackartige Konsistenz
Myrtenöl, französisch	nat.	0,890 bis 0,915	+ 10° bis + 30°	L_{80} = 1 : 2 bis 4	
	t. u. s.	0,927 bis 0,935	schwach +	L_{60} = 1 : 2 bis 3	
Nelkenblütenöl	nat.	1,040 bis 1,065	schwach —	L_{60} = 1 : 1,75 bis 2	ca. 75 bis 93 % Eugenol
	t. u. s.	1,060 bis 1,070	meist inaktiv	L_{60} = 1 : 1,2 bis 1,5	ca. 90 bis 97 % Eugenol
Neroliöl, italienisch	nat.	0,872 bis 0,874	+ 15° bis + 20°	L_{30} = 1 : 1 bis 2	V. Z. = ca. 65 bis 85
	t. u. s.	0,884 bis 0,891	— 3° bis — 7°	L_{60} = 1 : 2 bis 3	V. Z. = ca. 95 bis 115
Opoponaxöl	nat.	0,870 bis 0,908	— 10° bis — 16°	L_{90} = meist 1 : 1	V. Z. = ca. 5 bis 10; Acet. Z. = ca. 20 bis 35
	t. u. s.	0,945 bis 0,975	— 8° bis — 14°	L_{60} = 1 : 2 bis 4	V. Z. = ca. 15 bis 30; Acet. Z. = ca. 65 bis 90
Patchoulyöl	nat.	0,970 bis 0,995	— 50° bis — 68°	L_{90} = 1 : 1 bis 1,5	V. Z. = ca. 5 bis 10; Acet. Z. = ca. 20 bis 45
	t. u. s.	wenig über 1	— 60° bis — 78°	L_{60} = 1 : 2 bis 4	V. Z. = ca. 15 bis 30; Acet. Z. = ca. 65 bis 90
Petersilienöl	nat.	1,000 bis 1,100	schwach —	L_{80} = unlöslich	
	t. u. s.	1,100 bis 1,150	meist inaktiv	L_{80} = 1 : 5 bis 7	
Petitgrainöl	nat.	0,885 bis 0,900	schwach — bis +	L_{90} = 1 : 2 bis 3,5	V. Z. = ca. 110 bis 150

	t. u. s.	1,100 bis 1,150	meist inaktiv	L_{80} = 1:5 bis 7	
Petitgrainöl	nat.	0,885 bis 0,900	schwach — bis +	L_{80} = 1:2 bis 2,5	V. Z. = ca. 110 bis 150
	t. u. s.	0,890 bis 0,905	schwach — bis +	L_{60} = 1:2,3 bis 3	V. Z ca. 120 bis 175
Pfefferminzöl, amerik.	nat.	0,905 bis 0,912	— 20° bis — 29°	L_{60} = meist trübe	ca. 5 bis 8 % Mentholester; 50 bis 58 % Gesamtmenthol
	t. u. s.	0,905 bis 0,915	— 24° bis — 28°	L_{60} = 1:2,75 bis 3	ca. 7 bis 11 % Mentholester; 60 bis 70 % Gesamtmenthol
Pfefferminzöl, japanisch	nat.	0,895 bis 0,908	— 24° bis — 32°	L_{60} = meist trübe	ca. 4 bis 7 % Mentholester; ca. 50 % Gesamtmenthol
	t. u. s.	0,895 bis 0,905	— 22° bis — 30°	L_{60} = 1:2,75 bis 3	ca. 9 bis 12 % Mentholester; ca. 60 % Gesamtmenthol
Pfefferminzöl, engl. Mitcham	nat.	0,900 bis 0,910	— 22° bis — 32°	L_{60} = 1:3 bis 5	ca. 3 bis 14 % Mentholester; 58 bis 66 % Gesamtmenthol
	t. u. s.	0,905 bis 0,915	— 22° bis — 30°	L_{60} = 1:2,75 bis 3	ca. 8 bis 12 % Mentholester; 64 bis 72 % Gesamtmenthol
Pimentöl	nat.	1,020 bis 1,050	schwach	L_{60} = 1:2 bis 3	ca. 85 bis 90 % Phenole
	t. u. s.	1,040 bis 1,065	meist inaktiv	L_{60} = 1:0,9 bis 1,25	ca. 90 bis 97 % Phenole
Pomeranzenöl, bitter	nat.	0,848 bis 0,852	+ 96° bis + 98°	L_{90} = unlöslich	ca. 1 bis 1,8 % Aldehyde
	t. u. s.	0,888 bis 0,899	+ 8° bis + 18°	L_{60} = 1:1,8 bis 2,2	ca. 70 bis 80 % Aldehyde
Pomeranzenöl, süß	nat.	0,848 bis 0,852	+ 96° bis + 98°	L_{90} = unlöslich	ca. 1 bis 1,8 % Aldehyde
	t. u. s.	0,888 bis 0,899	+ 16° bis + 32°	L_{60} = 1:1,8 bis 2,2	ca. 70 bis 80 % Aldehyde

Name des Öls	Form	D_{15}	α_D	L	Sonstige Eigenschaften
Rosenöl, bulgarisch	nat.	D_{20} = 0,855 bis 0,870	schwach —	L_{90} = unlöslich	V. Z. = ca. 8 bis 18
	t. u. s.	D_{20} = 0,865 bis 0,878	stärker —	L_{69} = 1:1,5 bis 2,5	V. Z. = ca. 14 bis 22
Rosmarinöl	nat.	0,900 bis 0,918	+ 0° 30′ bis + 15°	L_{90} = 1:0,5 bis 1	
	t. u. s.	0,945 bis 0,960	meist bei + 10°	L_{69} = 1:1,5 bis 1,75	Vom auskristallisierenden Kamphor befreit
Salbeiöl	nat.	0,910 bis 0,925	schwach + bis + 25°	L_{80} = 1:2 bis 3	V. Z. = ca. 50 bis 100
	t. u. s.	0,930 bis 0,940	schwach + bis + 15°	L_{69} = 1:1,5 bis 2,5	V. Z. = ca. 80 bis 120
Selleriesamenöl	nat.	0,870 bis 0,900	+ 55° bis + 80°	L_{95} = meist unlöslich	V. Z. = ca. 20 bis 30
	t. u. s.	1,020 bis 1,100	— 40° bis — 60°	L_{69} = 1:2 bis 3 [1])	V. Z. = ca. 190 bis 230. Das Öl muß in Sprit aufbewahrt werden
Thymianöl	nat.	0,900 bis 0,940	schwach —	L_{90} = 1:0,5	ca. 20 bis 50% Phenole
	t. u. s.	0,940 bis 0,950	schwach —	L_{69} = 1:2 bis 3	Meist ca. 65 bis 75% Phenole
Tolubalsamöl	nat.	0,950 bis 1,100	fast inaktiv	L_{90} = 1:0,5 bis 2	V. Z. = ca. 130 bis 170; Acet. Z. = ca. 145 bis 185
	t. u. s.	1,030 bis 1,100	fast inaktiv	L_{80} = 1:0,5 bis 1,5	V. Z. = ca. 170 bis 210; Acet. Z. = ca. 200 bis 250
Vetiveröl	nat.	0,990 bis 1,030	+ 22° bis + 40°	L_{80} = 1:1,5 bis 2	V. Z. = ca. 10 bis 20; Acet. Z. = ca. 115 bis 140
	t. u. s.	1,000 bis 1,100	+ 30° bis + 45°	L_{69} = 1:4 bis 6	V. Z, = ca. 15 bis 25; Acet. Z. = ca. 140 bis 165

Wachholderbeeröl	nat.	0,862 bis 0,882	schwach + bis — 18	L_{96} = meist unlöslich	V. Z. = ca. 2 bis 4; Acet. Z. = ca. 15 bis 25
	t. u. s.	0,935 bis 0,960	+ 4° bis — 4°	L_{69} = 1:1,75 bis 2,5	V. Z. = ca. 20 bis 30; Acet. Z. = ca. 95 bis 135. In Sprit aufzubewahren!
Wermutöl	nat.	0,925 bis 0,955	unbestimmbar	L_{80} = oft unlöslich	V. Z. = ca. 20 bis 60; Acet. Z. = ca. 100 bis 150
	t. u. s.	0,930 bis 0,950	unbestimmbar	L_{60} = 1:2 bis 3	V. Z. = ca 40 bis 100; Acet. Z. = ca. 160 bis 240
Wurmsamenöl	nat.	0,910 bis 0,940	schwach —	L_{69} = 1:3 bis 5	
	t. u. s.	0,930 bis 0,940	schwach —	L_{69} = 1:1,7 bis 2,3	
Zimtblätteröl	nat.	1,040 bis 1,060	schwach — bis +	L_{69} = 1:3 bis 4	ca. 70 bis 90 % Eugenol
	t. u. s	1,050 bis 1,065	meist inaktiv	L_{69} = 1:1,5 bis 2	ca. 85 bis 95 % Eugenol
Zimtöl, Ceylon	nat.	1,005 bis 1,040	schwach —	L_{69} = meist klarlöslich	ca. 62 bis 75 % Zimtaldehyd
	t. u. s.	1,01 bis 1,040	schwach —	L_{69} = 1:1,5 bis 2	ca. 75 bis 85 % Zimtaldehyd

[1]) NB. in frisch bereitetem Zustand.

Über Temperatur- und Druckbestimmung bei Vakuumdestillationen;

von

Christian Johannes Hansen.

In einer erneuten Publikation[1]) hat Herr C. v. Rechenberg meine gegen seine erste Arbeit[2]) gerichtetete sachliche Kritik[3]) in persönlicher Art beantwortet, worauf ich nicht einzugehen brauche. Da indessen eine Reihe seit einiger Zeit verfolgter Versuche zur Aufklärung der diskutierten Erscheinungen vorliegt, die ich im Zusammenhang mit einer umfassenden theoretischen Untersuchung der Phänomene später veröffentlichen werde, so halte ich es immerhin für zweckmäßig, schon jetzt die Ansichten in aller Kürze darzulegen, die ich mir über die Entstehung der von Herrn v. Rechenberg zum Gegenstand seiner Theorien gemachten Temperaturabnahmen an im hohen Vakuum erzeugten Dampfsäulen auf Grund dieser Versuche gebildet habe.

Herr v. Rechenberg ist der Ansicht, für die er aber den experimentellen wie den theoretischen Beweis schuldig bleibt, daß diese Temperaturabnahmen durch Dampfverluste infolge Kondensation zustande kämen; denn selbst in sehr weiten Gefäßen müsse dann noch im Gefäß selbst eine Drosselung des sich äußerst rapide entwickelnden Dampfes stattfinden.[4]) Diese Ansicht ist prinzipiell unrichtig. Denn wenn man, wie ich es in zahlreichen Fällen ausgeführt habe, seine Beobachtungen in 4 cm weiten zylindrischen Gefäßen anstellt, die einen vollkommenen Wärmeschutz durch mehrere konzentrische Dampfräume und einen das ganze Gefäß einschließenden Siedemantel konstanter Temperatur besitzen, so bleiben die Temperaturdifferenzen unter

---

[1]) Dies. Journ. [2] 80, 547 (1909).
[2]) Daselbst 79, 475 (1909). [3]) Daselbst 80, 455 (1909).
[4]) Daselbst 80, 551 (1909).

allen Umständen stets von derselben Größenordnung wie bei den Krafftschen Versuchen.

Da weiter diese Differenzen in drosselungsfreien und gegen Kondensation völlig geschützten Apparaten selbst bei 30 mm noch wesentliche Beträge ausmachen können, so lassen sich eindeutige Siedepunkte ohne Korrektur nach der dynamischen Siedemethode hier überhaupt nicht angeben. Darin liegt der Grund, warum ich scheinbar von Siedepunkten bei 0 mm, also keinem Druck, gesprochen habe. Herr v. Rechenberg übersieht nämlich immer noch, daß ich dabei in der von F. Krafft eingeführten Weise stets noch die Höhe der Dampfsäule über der Thermometerkugel angebe, damit also auch den von ihm vermißten Druck berücksichtige. Es ist also die Behauptung, ich gäbe Siedepunkte unter gar keinem Druck an, als unberechtigt zu bezeichnen. Ebensowenig kann es unwissenschaftlich genannt werden, wenn ich die in einem sehr hohen Vakuum vorgenommene Destillation als eine „Destillation im absoluten Vakuum“ bezeichne. Dieser Ausdruck ist natürlich nur eine abgekürzte Bezeichnung der hier in besonders charakteristischer Weise vorsichgehenden Erscheinung, wobei absolut nicht gesagt wird, daß die Dämpfe der destillierenden Substanz dabei unter keinem Druck ständen, weil ja stets noch die Angabe der Dampfschicht gefordert wird. Denn wenn auch die Dämpfe in diesem Fall unter ganz merklichen Drucken von der Größenordnung des Millimeters stehen, so ist es doch nur unter großem Aufwand von Zeit und experimentellen Hilfsmitteln möglich, diese Drucke an der Stelle der Thermometerkugel zu messen und namentlich im chemischen Laboratorium völlig ausgeschlossen. Daher wäre für chemische Zwecke eine einfache Druck- und Temperaturangabe praktisch völlig wertlos. Denn man würde ja bei der Ausführung einer Destillation wieder in dieselbe schwierige Lage versetzt wie vorher bei der Druckbestimmung, weil man erst genau in derselben umständlichen Weise wieder einen Punkt in einer Dampfsäule ausfindig machen müßte, wo gerade wieder einmal der angegebene Druck herrschte; die einfache Druckangabe für den dampffreien Raum genügte ja wegen der höheren Drucke in der Dampfsäule nicht dazu. Es bleibt für die Praxis des chemi-

schen Laboratoriums also nur der bisher allgemein benutzte Weg, den Druck im dampffreien Raum, der praktisch oft gleich 0 zu setzen ist, anzugeben, und zur richtigen Ergänzung des Druckes, ohne dessen Größe in mm präcise angeben zu können, unter vergleichbaren Steighöhen zu arbeiten. Denn dann erhält man einen vergleichbaren Temperatur- und Druckverlauf in den Dampfsäulen, also vergleichbare Resultate, wie das praktisch ja in zahlreichen Fällen erprobt worden ist. Wie ich indessen bereits früher betont habe, ist die von Herrn v. Rechenberg vorgeschlagene Anordnung des Manometers am Siedekolben nicht geeignet, Druckdifferenzen im Kolbenhals selbst auch nur bei 15 mm festzustellen. Denn in den Zuleitungsröhren kondensiert sich bereits so viel Substanz, daß dadurch Überdrucke des Dampfes direkt aufgehoben werden, wovon man sich leicht durch Vergleich zweier am Kolbenhals in verschiedener Höhe angebrachter Manometer überzeugen kann. Unter diesen Umständen ist die Behauptung des Hrn. v. Rechenberg, Siedepunktsbestimmungen von F. Krafft und Mitarbeitern bei geringsten Drucken erwiesen sich jedesmal als völlig falsch, wenn man sie mit Beobachtungen anderer Forscher vergleichen könne, grundlos; denn der allerdings zu niedrige Manometerdruck ist jedesmal noch um den Druck der Dampfsäule über der Thermometerkugel zu vergrößern.

Die ganze Streitfrage kommt also einfach darauf hinaus, daß die statische und die Siedepunkts-Methode, Dampfspannungsmessungen anzustellen, nicht ohne weiteres dieselben Resultate liefern, weil bei einer Siedepunktsbestimmung hochmolekularer Körper unter geringen Drucken noch der Eigendruck des strömenden Dampfes zu berücksichtigen ist, der bei der statischen Methode fehlt. Setzt man freilich diesen Druck in Rechnung, was sich aber im chemischen Laboratorium nicht ausführen läßt, dann werden natürlich die Resultate identisch, wie es die Theorie erfordert. Es bleibt also für das chemische Laboratorium der einzige Weg: Angabe des Druckes im dampffreien Raum und als Ergänzung Angabe der Höhe der Dampfsäule.

Um so verwunderlicher erscheint es nun freilich, daß Herr v. Rechenberg, der sich übrigens zur Unterstützung

seiner Ansichten auf seine über 20-jährige Erfahrung im Destillationswesen als Direktor in der Fabrik von Schimmel & Co. in Miltitz bei Leipzig beruft, andauernd die praktisch zu ermittelnden Siedepunkte normal über 300° siedender Stoffe ganz einfach mit den nach der statischen Methode erhaltenen Spannkraftsmessungen identifiziert, obwohl er selbst auf S. 554 ausdrücklich erklärt, er hielte die dynamische Methode bei so hochmolekularen Substanzen überhaupt nicht für geeignet!

Da im übrigen die Drucke in den Dampfsäulen von der Größenordnung des Millimeters sind, so ist klar, daß ein Evakuieren auf weniger als etwa 0,01 mm diese Erscheinungen nicht mehr wesentlich merkbar beeinflußt. Dieser Grenzdruck im dampffreien Raum wird daher als für diesen Fall nicht mehr merklich direkt mit 0 mm bezeichnet[1]), während die eigentliche praktisch in Millimetern nicht ohne weiteres zu ermittelnde Druckangabe in der Angabe der Höhe der Dampfschicht liegt.

Im Prinzip ist sodann die Ansicht des Herrn v. Rechenberg, die Druckabnahmen kämen durch Drosselung infolge außerordentlich großer Dampfgeschwindigkeiten zustande, nicht haltbar. Sie haben eine ganz andere Ursache. Es ist nämlich bei der Entwicklung eines Dampfes aus einer ursprünglich unter minimalem Druck stehenden Flüssigkeit zur Erlangung einer gewissen Strömungsgeschwindigkeit desselben stets ein Druckgefälle erforderlich, selbst wenn das Gefäß bei mäßiger Geschwindigkeit bequem den Dampf ohne Drosselung aufnehmen kann. Zwar macht bei einem gesättigten Dampf von Atmosphärendruck ein solches Gefälle für die Temperaturbestimmung bei der geringen Siedepunktsänderung mit dem Druck nur wenig aus, sodaß man gewöhnlich sogar einige Millimeter Druckdifferenz vernachlässigen kann. Bei einer unter minimalem Druck im dampffreien Raum vorgenommenen Destillation ist die Sachlage dagegen eine wesentlich andere. Denn hier entspricht 1 mm Druckänderung eine bedeutende Änderung der Temperatur; vor allem aber wächst, wenn man z. B. von 0,001 mm auf 1 mm heraufgeht, gleichzeitig die

[1]) Eine sich wohl hierauf beziehende Bemerkung von Stock und Heynemann [Ber. 42, 4088 (1909)] beruht also auf einem kleinen Mißverständnis.

Dampfdichte auf den 1000-fachen Betrag, so daß man dann sofort brauchbare Bedingungen für eine praktische Destillation erhält, ohne dabei mit v. Rechenberg zu große Dampfgeschwindigkeiten voraussetzen zu müssen. Berücksichtigt man nun noch den Umstand, daß bei einer freien Diffusion eines hochmolekularen Dampfes in ein Gas von gleicher Temperatur und gleichem Druck von etwa 0,001 mm die im Anfang in der Zeiteinheit durch Diffusion bei konstantem Gesamtdruck durch einen bestimmten Querschnitt fortgeschaffte Menge Substanz nur minimal ist, so ist klar, daß man — und damit hat man es hier zu tun — ein Gesamtdruckgefälle bekommt, sowie man durch Energiezufuhr zu einer Flüssigkeit unter obigem Anfangszustand mehr Dampf erzeugt, als eine freie Diffusion bei konstantem Gesamtdruck fortschaffen könnte. In Übereinstimmung damit, daß Druckdifferenzen bei ganz geringen Drucken zum Ausgleich eine sehr merkliche Zeit brauchen, erklärt es sich dann, daß in völlig drosselungsfreien Gefäßen über einer im hohen Anfangsvakuum angeheizten Substanz sich je nach der Stärke der Heizung eine Dampfschicht bildet, in der ein erhebliches Druckgefälle stattfindet. Das Experiment zeigt, daß dies Gefälle mehrere Millimeter betragen kann und unter den gewöhnlichen Bedingungen beträgt; diesem jetzt relativ hohen Druck hat es dann der Dampf zugleich zu verdanken, wenn er praktisch brauchbare Dichte erhält. Dann genügen aber auch die von mir benutzten weiten Gefäße von vornherein, die entwickelte Dampfmenge ohne Drosselung aufzunehmen, so daß die Destillation bei mäßiger Dampfgeschwindigkeit und ohne zumal bei dünnen Dämpfen in weiten Gefäßen nicht sehr merkliche Reibung vorsichgeht.

Damit sind die Ansichten des Herrn v. Rechenberg, der von vornherein mit diesen selbst ohne Drosselung an und für sich unmöglichen großen, sehr dünnen Dämpfen entsprechenden Dampfgeschwindigkeiten rechnet, erledigt. Denn er sucht die Erscheinungen ohne irgendwelche Berücksichtigung dieser typischen Diffusionserscheinung infolgedessen nur durch Reibung und diese verstärkende Kondensationsverluste zu erklären, bei deren Ausschluß sich das Problem aber, wie das

Experiment gezeigt hat, genau so stellt. Er geht somit auf das Prinzipielle der ganzen Frage überhaupt nicht mit einem Worte ein.

Diese prinzipielle Erklärung der Druckabnahmen schließt natürlich nicht aus, daß eine Drosselung des Dampfes sowie Kondensationsverluste diese Differenzen verstärken werden. Wie aber Herr v. Rechenberg dazu kommt, bei dem Krafft-Lehmannschen[1]) Versuch eine stärkere Drosselung anzunehmen, ist mir nicht klar; denn dann müßten doch gerade die Druckabnahmen sowie die entsprechenden Temperaturdifferenzen sich vergrößern. Faktisch werden sie aber kleiner!

Aus obiger Auffassung folgt sodann, daß die Temperaturabnahmen in den Dampfsäulen in Übereinstimmung mit meinen Versuchen zwar von der Außentemperatur ihrer absoluten Höhe nach weitgehend beeinflußt werden können, andererseits aber auch selbst durch Überhitzen nicht verschwinden werden. Infolgedessen wird durch den von mir bereits gerügten Vorschlag des Herrn v. Rechenberg zunächst das eigentlich beabsichtigte, nämlich Erzielung eines einheitlichen Druckes und einheitlicher Temperatur im Gefäß, gar nicht erreicht; vielmehr bleiben die Differenzen immer noch bestehen. Sodann wird aber dadurch einer geradezu völligen Willkür in der Temperaturmessung Tür und Tor geöffnet, da gerade für geringste Drucke das völlige Eintauchen des Siedegefäßes in das Bad das Schlimmste ist, was man tun kann; auf diese Weise gewonnene Zahlen sind dann überhaupt gewöhnlich völlig unbrauchbar, wie der Versuch im Gegensatz zu der Schätzung des Herrn v. Rechenberg mir oft genug gezeigt hat.

Man erkennt jetzt auch, daß das von Herrn v. Rechenberg zur Unterstützung seiner Kondensationstheorie gewählte Beispiel von Benzol- und Quecksilberdampf von 80° und 755 bzw. 0,09 mm Druck unzulässig ist, da ein entsprechender Versuch mit destillierendem Quecksilber in der Form einer Destillation durch willkürliche Heizung gar nicht realisiert werden kann. Denn sowie, und das geschieht eben stets, die Temperatur des Quecksilbers über 80° steigt, erhält man auch Dampf von höherem Druck und entsprechend höherer Dichte. Dementsprechend liegen die Kraffftschen Drucke und Temperaturen einem wirklich ausgeführten Experiment gemäß bei mehreren Millimetern Druck und 151° bis 178°!

Ich kann mir zum Schluß nicht versagen darauf hinzuweisen, daß man nicht, wie es Hr. v. Rechenberg unternommen hat, die Druckgefälle einfach aus dem aus Länge der Dampfschicht und der dem im dampffreien Raum beobachteten Druck entsprechenden Dampfdichte ermittelten Dampfgewicht berechnen darf; denn man hat es ja nicht mit einem statischen Phänomen, sondern mit strömendem Dampf zu tun, obwohl das eigentlich als selbstverständlich vorausgesetzt werden sollte!

---

[1]) Ber. 38, 246 (1905).

Auf die vielen weiteren Momente, die bei den vorliegenden Fragen als ausschlaggebend in Betracht kommen und deren es naturgemäß noch eine ganze Anzahl wichtiger gibt, kann ich hier nicht eingehen. Im übrigen behalte ich mir ausdrücklich vor, die meine Auffassung beweisenden Experimente erst später im Zusammenhang mit einer theoretischen Behandlung der Erscheinungen bei einer Destillation unter ganz kleinen Drucken zu bringen, wozu es mir jetzt an Zeit fehlt. Bei dieser Gelegenheit werde ich dann auf manches Fehlende ausführlich eingehen, was der beschränkte Raum mir hier nicht gestattet.

Leipzig, Chemisches Laboratorium der Universität.

Beiträge zur Kenntnis der Metall-Silicate;

von

Eduard Jordis und P. Lincke.

III. Über die Umsetzung zwischen Natriumsilicat- und Eisenchloridlösungen.

Die sonderbaren Erscheinungen, welche Herr W. Hennis bei seinen Untersuchungen[1]) über die Umsetzungen zwischen Eisenchlorid und Natriumsilicatlösungen beobachtet hatte, wurden von Herrn Paul Lincke[2]) genauer verfolgt.

Hennis hatte gefunden, daß auf einander äquivalent eingestellte Lösungen von Eisenchlorid und Natriumsilicat nicht entsprechend der Gleichung

$$2\,FeCl_3 + 3\,Na_2SiO_3 = Fe_2(SiO_3)_3 + 6\,NaCl$$

reagieren, nach der man einen Ferrisilicat-Niederschlag unter einer von Eisen und Kieselsäure freien Kochsalzlösung erwarten sollte, sondern daß in der Lauge und im Bodenkörper alle Komponenten enthalten sind in einem Mengenverhältnis, das durch äußere Umstände stark beeinflußt wird.

Herr Hennis hatte Temperatur, Konzentration, Massenverhältnis und mechanische Behandlung, z. B. Filtration, variiert; doch zeigte sich, daß daneben noch ein bestimmender Faktor, nämlich die Zeit, vorhanden sein müsse. Diesem wandte nun Herr Lincke sein besonderes Augenmerk zu. Die Versuchsanordnung war im allgemeinen die von Hennis eingehaltene. Abgemessene Mengen der Lösungen, deren sämtliche Komponenten durch mehrfache Parallelanalysen sicher bestimmt waren, wurden in einem Zuge in ein drittes Gefäß zusammengegossen.

Um dabei definierte und reproduzierbare Versuchsbedingungen zu erhalten, muß man verschiedene Punkte beachten. Frisch bereitete Lösungen sowohl von Eisenchlorid,

---

[1]) Dies. Journ. [2] 77, 238—261 (1908); Dissertation, Erlangen 1906.

[2]) Dissertation, Erlangen 1908.

als auch von Natriumsilicat verändern sich monatelang infolge der langsam verlaufenden hydrolytischen Vorgänge; trotz sorgfältiger Analysen sind sie also durchaus noch nicht definiert, also auch die erhaltenen Resultate nicht mit Sicherheit reproduzierbar. Deshalb blieben die in größeren Mengen 0,1 bis 0,2 mol. angesetzten Lösungen im Winter etwa eine Woche lang auf der Dampfheizung, im Sommer auf einem schwach siedenden Wasserbade stehen, so daß ihre Temperatur um 60° herum schwankte; dabei bilden sich reichlich voluminöse Flocken. Filtriert man schließlich von diesen ab, so erhält man blanke Lösungen, an denen sich Veränderungen nicht mehr bemerken lassen. Man darf sie daher als definiert und reproduzierbar betrachten. Von allen Lösungen wurden vier vollständige Parallelanalysen gemacht und, wenn diese übereinstimmten, jeweils der Mittelwert als Gehalt jedes einzelnen Bestandteiles angenommen.

So bereitete Lösungen enthalten die Komponenten niemals in den einfachen Verhältnissen 1 Fe : 3 Cl, 2 Na : 1 SiO_2! Bei der Eisenlösung war zu wenig Cl, bei der des Natriumsilicates zu wenig Na vorhanden. Durch Zusatz der berechneten Mengen reiner Salzsäure und Natronlauge wurde der Gehalt ergänzt. — Für entscheidende Versuche dürfen die Lösungen nicht abgemessen, sondern sie müssen abgewogen werden, da man größere Volumina braucht, und schon wenige Tropfen Uberschuß einer Lösung die Ergebnisse erheblich verändern können. Man kann leicht und schnell z. B. 8 g Flüssigkeit auf einer guten Wage mit einer Genauigkeit von $\pm$ 0,02 g abwägen, während die Abmessung von ebensoviel Kubikzentimeter einen weit größeren Fehler bedingt. Außerdem kann man die Versuche so leiten, daß man direkt aus den bekannten Gewichten die Bilanz der umgesetzten Mengen aufzustellen vermag.

Bei den Analysen der Eisensilicate kam beim Abrauchen mit Salzsäure in Betracht, daß nach einzelnen Angaben Eisenchlorid schon bei 100° flüchtig sein soll, wenn auch Rose[1]) Verluste bestreitet. Fresenius[2]) empfiehlt, nicht vollständig

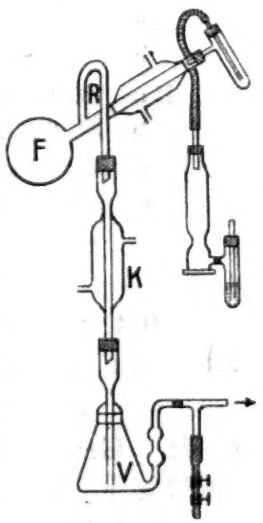
[1]) Handbuch d. analyt. Chem. 1871, II, 95.
[2]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 39, 516 (1900).

trocken zu dampfen, dann seien auch Temperaturen etwas über 100° unschädlich. In Übereinstimmung mit Hillebrand[1]) wurde dies befolgt und die Proben immer noch etwas feucht gehalten. Die Trennung von Eisen und Kieselsäure wird dabei erreicht, wie folgende Versuche mit gemischten bekannten Mengen von Eisenchlorid- und Natriumsilicatlösung bestätigen:

Angewandt: 17,41% SiO_2; 30,52% Fe_2O_3. Gefunden:

Na_2SiO_3	SiO_2	$FeCl_3$	Fe_2O_3	g SiO_2	%	g Fe_2O_3	%
0,5822	0,1014	0,5741	0,1752	0,1010	17,34	0,1744	30,37
0,5161	0,0899	0,5598	0,1708	0,0897	17,38	0,1719	30,70

Das mit Ammoniak aus der heißen Lösung gefällte Eisenhydroxyd läßt sich besonders leicht und rasch chlorfrei gewinnen, wenn man dem heißen Waschwasser etwas Ammoniak zusetzt (2 ccm konz. 500 H_2O); Aluminium war ja nicht vorhanden. — Das Natrium wurde als Chlorid durch Eindampfen der Filtrate bestimmt; weil dabei größere Mengen Chlorammonium sehr stören, empfiehlt es sich, die stark salzsauren Filtrate von der Kieselsäure her erst bis fast zur Trockne abzudampfen. Das vollständige Abtreiben der Ammonsalze im Rückstand wird erleichtert und beschleunigt, wenn man nach vorsichtigem Glühen in Wasser löst, eindampft, wieder glüht und dies event. wiederholt.



Um den Schwierigkeiten zu entgehen, welche die unmittelbare Bestimmung von Cl mit Silbernitrat bei Silicaten bereitet, wurde es aus einer besonderen Probe mit starker Schwefelsäure als HCl abgetrieben[2]) und in vorgelegter Natronlauge aufgefangen. Die Silicate stoßen während der Erhitzung ganz ungewöhnlich stark, trotz Platinschnitzel und anderer Siedeerleichterungen. Der in nebenstehender Figur skizzierte Apparat bewährte sich sehr. Die abgewogene flüssige oder feste Probe kommt in den schräg gelagerten Fraktionskolben *F* mit langem Halse, von dem das Rohr *R* oben und in genügender Entfernung von der Kugel abzweigt,

[1]) Analyse d. Silicatgesteine. Leipzig, Engelmann, 1899, S. 41.
[2]) Rose, Handbuch 1871, I, S. 606.

damit nichts übergerissen werden kann; es ist nach unten umgebogen und in einen senkrechten Kühler *K* geführt, der in der Vorlage *V* mündet. Auch um den Hals von *F* wird zweckmäßig ein Kühler gelegt, um das Zurücksteigen von Dämpfen bei den explosionsartigen Stößen zu verhüten; zu demselben Zweck wird dauernd ein langsamer Strom gereinigter Luft durch die Apparatur gesaugt. Das Erscheinen schwerer Nebel von Schwefelsäure, welche auch durch die vorgelegte Lauge hindurchstreichen (Rose a. a. O.), zeigt die Beendigung der Destillation an. Die Brauchbarkeit der Methode mögen folgende Versuche des einen von uns (J.) beweisen, bei denen Ammoniak vorgelegt war:

I a	0,5674 g	Substanz	= 0,1503 g AgCl	= 6,549 % Cl
b	0,5278 g	Substanz	= 0,1395 g AgCl	= 6,551 % Cl
II a	18,3206 g	Flüssigkeit	= 0,5871 g AgCl	= 0,792 % Cl
b	19,4097 g	Flüssigkeit	= 0,6253 g AgCl	= 0,796 % Cl
III a	50,1147 g	Flüssigkeit	= 0,7806 g AgCl	= 0,385 % Cl
b	49,9343 g	Flüssigkeit	= 0,7800 g AgCl	= 0,386 % Cl

I. Versuchsreihe.

Zuerst wurde die Umsetzung in genau äquivalent abgemessenen Mengen gemäß der Gleichung:

$$2\,FeCl_3 + 3\,Na_2SiO_3 = Fe_2(SiO_3)_3 + 6\,NaCl$$

studiert. Gemischt wurden 1847,8 g Eisenchloridlösung (mit 10,8627 g Fe und 20,7210 g Cl) und 1356,3 g Natriumsilicatlösung (mit 18,1207 g SiO_2 und 13,7760 g Na); das Komponentenverhältnis ist:

$$1\,Fe : 3{,}0079\,Cl : 1{,}5438\,SiO_2 : 3{,}0755\,Na,$$

was rechnerisch einen kleinen Überschuß an Säure von 0,020 Äquivalent über die Basen bedeutet:

Basen:			Säuren:		
	3,0000	Fe		3,0079	Cl
	3,0755	Na		3,0876	SiO_2
	6,0755	+		6,0955	−

Diese Berechnungsart[1]) ist in der ganzen Arbeit durchgeführt worden, da sie einen Einblick in die Vorgänge ermöglicht; die Äquivalentzahlen für die Basen sind durch +, die für die Säuren durch − gekennzeichnet.

[1]) Dies. Journ. [2] 77, 252 (1908).

Das Reaktionsgemisch war trübe und schwach sauer, und setzte nach einiger Zeit ein lockeres braunes Gel ab. Alsbald nach der Mischung lief die Flüssigkeit trüb durchs Filter, klärte sich aber bei wiederholter Aufgabe mehr und mehr, bis schließlich langsam ein ziemlich dunkelgelbes, aber klares Filtrat entstand, das offenbar noch stark eisenhaltig sein mußte. Die Analyse von Filtrat und Bodenkörper ergab:

Nr.	Angew.	SiO_2	Fe_2O_3	NaCl	AgCl	Gelöst %
I, 1 F a	25,2795	0,0632	0,0825	0,0577	—	—
b	„	0,0430	0,0240	0,0321	—	—
a	50,5591	—	—	—	0,2658	0,630
b	„	—	—	—	0,1840	0,429
I, 1 B a	4,9446	0,1355	0,1163	0,0891	—	—
b	5,8342	0,1563	—	0,0903	—	—
a	5,1273	—	—	—	0,1887	—

Daraus berechnet sich das Komponentenverhältnis auf 1 SiO_2:

	F	Fe	Na	Cl	Äquival.
I, 1 F a	0,3888	0,9422	0,8804	+ 0,7718	−
b	0,4121	0,7711	0,9022	+ 0,9948	−
I, 1 B a	0,6488	0,6790	0,5658	+ 0,0596	+
	—	0,5965	—	—	

Beide Phasen enthalten also sämtliche Komponenten, aber keineswegs in äquivalenten Verhältnissen, nicht einmal Na und Cl stimmen auf einander. Auch die Summe der sauern und basischen Äquivalente in derselben Phase gleicht sich nicht ab, denn im Filtrat herrschen 0,8—1,0 saure, im Gel 0,05 basische vor. Daraus folgt, daß beide Phasen nicht aus einem einzigen einheitlichen Stoffe bestehen können, sondern Gemische verschiedener Stoffe sein müssen, in denen einerseits Na, andererseits Cl konstitutiv ist, neben gebundenen OH- und H-Gruppen. Die annähernde Neutralität beweist, daß letztere nicht als freie Ionen vorliegen.

Das Filtrat wurde mit Alkali neutralisiert; dabei hatte Hennis ja die merkwürdige „Absorption“ erheblicher Mengen Alkali beobachtet, ehe alkalische Reaktion auftrat; durch den Zusatz fiel ein Bodenkörper aus, der nach Erzielung neutraler Reaktion abfiltriert wurde. Die Analyse ergab:

Nr.	Angew.	SiO_2	Fe_2O_3	NaCl	AgCl
I, 2 B a	5,3410	0,1336	0,0786	0,0502	—
b	4,9201	0,1245	0,0746	0,0530	—
a	5,4340	—	—	—	0,2549

Also ein Verhältnis von 1 SiO_2:

	Fe	Na	Cl	Äquival.
I, 2 B a	0,4447	0,3880	0,7899	+ 1,0678 −
b	0,4524	0,4389	—	+ 0,9938 −
I, 1 B	0,6488	0,6790	0,5658	+ 0,0596 +

Trotzdem der neue Bodenkörper durch den Zusatz von Alkali entstand, ist er ärmer an Na und Fe, als der frühere, aber reicher an Cl, so daß er sauer geworden ist, ein Beweis, daß hier Cl in einem Komplex gebunden sein muß, der von Alkali gefällt wird. — Beim weiteren Zusatz von Natronlauge zum neutralen Filtrat entstand wieder eine weitere Fällung, ohne daß sich aber die Reaktion änderte, die erst nach erheblichem Zusatz alkalisch wurde. Also ist das Natrium glatt „absorbiert" worden und müßte sich im Bodenkörper finden. Die Analyse bestätigte das:

Nr.	Angew.	SiO_2	Fe_2O_3	NaCl	AgCl
I, 3 B	4,8998	0,1166	0,0679	0,0870	—
	5,1222	—	—	—	0,2486

Somit ein Verhältnis von 1 SiO_2:

	Fe	Na	Cl	Äquival.
I, 3 B	0,4384	0,7682	0,8596	+ 0,8959 −
I, 2 B	0,4447	0,3880	0,7899	+ 1,0678 −
I, 1 B	0,6488	0,6790	0,5658	+ 0,0596 +

Während der Eisengehalt wenig sinkt, weil nun Kieselsäure ausfällt, steigt der an Na fast aufs doppelte, auch der an Cl steigt weiter an, so daß auch jetzt noch die Säureäquivalente, wenn auch weniger, überwiegen; daraus folgt, daß auch das ausfallende Alkali in einem Komplex gebunden sein muß, unabhängig von dem Körper, der das Cl enthält. Die Zusammenstellung der drei Ergebnisse zeigt deutlich den Gang der Zahlen.

Kochte man das erste Filtrat, so wurde es dunkler und schied ein Gel aus. Nach einstündigem Erhitzen wurde filtriert und analysiert:

Nr.	Angew.	SiO_2	Fe_2O_3	NaCl	AgCl	Gelöst %
I, 4 F a	25,2690	0,0683	0,0034	0,0667	—	—
b	25,2690	0,0784	0,0073	0,0722	—	—
a	50,5380	—	—	—	0,2290	0,536

Nr.	Angew.	SiO_2	Fe_2O_3	NaCl	AgCl
I, 4 B	5,4408	0,1361	0,0739	0,0510	—
	4,9070	—	—	—	0,1647

Die Molekularverhältnisse sind also 1 SiO_2:

	Fe	Na	Cl	Äquival.
I, 4 F a	0,0376	1,0083	0,7061	+ 1,5850 −
b	0,0694	0,9507	—	—
I, 1 F	0,3888	0,9422	0,8804	+ 0,7718 −
I, 4 B	0,4105	0,3919	0,5652	+ 0,9418 −

Durch das Kochen wird hauptsächlich Eisen gefällt, trotzdem die Farbe der Lösung dabei dunkler wird. Die ursprüngliche Lösung enthält: 0,129 % Fe_2O_3 und 0,250 % SiO_2, die gekochte: 0,013 % Fe_2O_3 und 0,270 % SiO_2. Der Gehalt an Na ist gestiegen, der an Cl gesunken, wieder ein Beweis, daß beide unabhängig von einander in verschiedenen Stoffen gebunden sein müssen. Die Acidität des Bodenkörpers gegen den ersten hat zugenommen.

Die Menge der Ausgangslösungen war reichlich bemessen worden, um für die verschiedenen Versuche genügend Material zu haben. Daher dauerte die Filtration mehrere Tage, während deren die Filtrate offensichtlich immer heller wurden. Die verschiedenen Fraktionen ergaben bei der Analyse:

Nr.	Angew.	SiO_2	Fe_2O_3	NaCl	AgCl
II F, 1	25,2549	0,0707	0,0022	0,0577	
	50,5098	—	—	—	0,0613
II F, 2	25,2701	0,0556	0,0004	0,0769	—
	50,5402	—	—	—	0,2044

Daraus berechnet sich auf 1 SiO_2:

Nr.	Fe	Na	Cl	Äquival.
II F, 1	0,0226	0,8426	0,1826	+ 1,2722 −
II F, 2	0,0054	1,4266	0,7737	+ 1,3289 −
I F	0,3888	0,9422	0,8804	+ 0,7718 −

Mit der Zeit nimmt also der Gehalt an Eisen stark ab; der Gehalt an Na und Cl ist dauernd nicht äquivalent.

Diese Versuche bestätigen die von Hennis gemachten Beobachtungen und zeigen deutlich, wie die Komponentenverhältnisse sich, scheinbar regellos, mit den Versuchsbedingungen ändern. Die letzten Analysen geben aber den Schlüssel zum Verständnis des Ganzen! Denn wenn die Gleichung, die für den Reaktionsverlauf aufgestellt werden kann, den Grenzzustand bezeichnet, dem das System über zahlreiche Zwischenstufen

langsam zustrebt, so muß notwendigerweise jede zu irgend einer Zeit entnommene Probe von Flüssigkeit oder Bodenkörper von jeder früher oder später entnommenen verschieden sein. Ferner müssen sich Umsetzungen zwischen Bodenkörper und Lauge abspielen, bei denen die Komponenten je nachdem in die Lösung oder in den Niederschlag übertreten. Folglich bestehen Gleichgewichtszustände, was natürlich für die Erforschung der Erscheinungen äußerst wichtig ist, weil die physikalische Chemie gesicherte Methoden dafür bietet. Auch das merkwürdige Verhalten der Filtrate beim Kochen und Neutralisieren wird klar; ferner warum die Ergebnisse andere sind, wenn man die Bodenkörper unter der Lauge läßt oder nicht, oder je nach dem Zeitpunkt, in dem man sie trennt.

Es galt nunmehr den zeitlichen Verlauf der Reaktion aufzuklären. Von jetzt an wurden alle Lösungen abgewogen, nicht mehr gemessen.

II. Versuchsreihe.

Die bekannten Versuchslösungen wurden im Verhältnis $2\,FeCl_3 + 3\,Na_2SiO_3$ in zwei Bechern genau abgewogen und in ein drittes Gefäß in einem Zuge zusammengegossen; die Gläser wurden sorgfältig nachgespült. Angewandt wurde:

$$791{,}7\text{ g } FeCl_3 = 4{,}6542\text{ g Fe} + 8{,}8778\text{ g Cl}$$
$$581{,}3\text{ g } Na_2SiO_3 = 7{,}7662\text{ g } SiO_2 + 5{,}9043\text{ g Na.}$$
$$1\text{ Fe} : 1{,}5443\ SiO_2 : 3{,}0079\text{ Cl} : 3{,}0764\text{ Na; } + 0{,}020 - \text{Äquiv.}$$

Vom Reaktionsgemisch sollten fraktioniert Proben abfiltriert werden, deren Analysen den Gang der Reaktion klar legen mußten. Indessen ergab sich, daß anfangs überhaupt keine Trennung möglich ist, da die trübe Flüssigkeit glatt durchs Filter läuft; man hat es also in dieser Zeit mit einem Hydrosol zu tun. Erst nach etwa 10 Minuten schieden sich die Bestandteile und nach 13 Minuten, während deren die Filtrate immer wieder aufgegossen worden waren, konnte eine genügende Menge eines gelben klaren, aber noch opalisierenden Filtrates bei Seite gestellt werden. Nach weiteren 10 Minuten, also 23 Minuten nach der Mischung, wurde eine zweite, ganz hellgelbe und klare Flüssigkeit fortgenommen, die sich also schon äußerlich von der ersten Fraktion unterschied. Die dritte Fraktion, eine nur noch wenig gelb gefärbte Flüssigkeit,

war nach 83 Minuten abgelaufen. Auf dem Filter lag ein bräunliches Gel. Die Filtrationen erfolgten an der Wasserluftpumpe unter sehr geringem Druck; letzteres ist wesentlich, weil bei stärkerem Druck die Gelschicht sich zusammensetzt und die Filtration hindert. Die Analysen ergaben folgendes:

Nr.	Angew.	SiO_2	Fe_2O_3	NaCl	AgCl	Gelöst %
I, 13 F	75,6025	0,1947	0,9958	0,4806	—	—
	25,2008	—	—	—	0,1461	2,0554
II, 23 F	75,8835	0,0833	0,0860	0,6558	—	—
	25,2945	—	—	—	0,5103	1,1813
III, 83 F a	76,0685	0,0734	0,0219	0,7670	—	—
b	76,0685	0,0565	0,0199	0,5708	—	—
a	50,7250	—	—	—	1,1940	1,2470
b	50,7250	—	—	—	0,8636	0,9239
III, 83 B	2,3100	0,1672	0,1732	0,0273	—	—
	1,5552	—	—	—	0,0395	—

Daraus berechnet sich für 1 SiO_2:

Nr.	Fe	Na	Cl	Äquival.
I, 13 F	3,8663	2,5486	0,9481	+ 11,1989+
II, 23 F	0,7758	8,0801	7,6959	+ 0,7115+
III, 83 F a	0,2255	10,9326	10,2764	+ 0,6671−
b	0,2663	10,5695	9,6560	+ 0,2878−
III, 83 B	0,7831	0,1886	0,1474	+ 0,3699+

Die Zahlen zeigen den Fortgang der Reaktion, bei der SiO_2 und Fe mehr und mehr ausfallen, während Na und Cl in Lösung gehen. In den ersten 13 Minuten bleibt vorwiegend Fe und Na gelöst, während mit viel Kieselsäure merkwürdigerweise auch viel Cl in den Bodenkörper geht. Aber schon 10 Minuten später ist das Bild ganz verändert; jetzt ist viel Eisen ausgefallen, dagegen viel Cl in die Flüssigkeit übergetreten, wenn es auch äquivalent noch hinter dem Na zurückbleibt. Die Ausfällung von SiO_2 und Fe dauert an, doch erfolgt die von Fe reichlicher; Cl tritt in die Flüssigkeit, so daß nun Cl und Na sich äquivalenten Verhältnissen nähern. Berechnet man, wie vorher, die Äquivalente Säure und Basis in beiden Phasen, so zeigt der Gang der Zahlen den Umschlag zwischen II und III und den Fortgang der Reaktion, der ein Sinken der Differenzen bewirkt. In der Flüssigkeit sind zunehmend sauerere, im Bodenkörper basische Stoffe vorhanden.

Der Bodenkörper III,83 entspricht nicht genau dem Zustand nach 83 Minuten, da ja die ersten zwei Filtrate einen Teil der Stoffe, die bei den Umsetzungen beteiligt sind, entzogen haben; doch entspricht es den Verhältnissen, wenn darin weniger Cl als Na enthalten ist und das Verhältnis von Fe : SiO_2 größer erscheint als 2:3. Der Bodenkörper, der dem ersten Filtrat nach 13 Minuten genau entspricht, müßte sauer sein, da ja in der Lauge I,13 die Basen so stark überwiegen. Um ihn genauer kennen zu lernen, wurde ein neuer Versuch angesetzt. Die Analyse ergab:

Nr.	Angew.	SiO_2	Fe_2O_3	NaCl	AgCl	Gelöst %
I a, 13 B a	4,8033	0,0963	0,0638	0,0677	—	–
b	4,7889	0,0979	0,0627	0,0613	—	—
a	3,4999	–	—	—	0,0525	—
I a, 13 F	75,5987	0,1606	0,3368	0,3695	—	—
	25,2000	—	—	—	0,1158	0,6924

Daraus berechnet sich für 1 SiO_2:

Nr.	Fe	Na	Cl	Äquival.
I a, 13 F	3,9388	2,3754	0,9112	+ 11,2806+
I, 13 F	3,8662	2,5486	0,9481	+ 11,1989+
I a, 13 B a	0,5008	0,7258	0,3152	+ 0,0870–
b	0,4841	0,6592	—	—
I, 83 B	0,7831	0,1686	0,1479	+ 0,3699+

Die Zahlen für die beiden Filtrate nach 13 Minuten stimmen so gut überein, als man es unter den Versuchsbedingungen nur wünschen kann, ebenso die Äquivalentzahlen. Die Bodenkörper zeigen die erwarteten Unterschiede, bei 13 Minuten relativ wenig Eisen, dagegen viel Na und namentlich Cl, so daß die Säuren überwiegen, während später die Gele basisch werden. Die Übereinstimmung der Zahlen für die Filtrate beweist, daß die Versuche in der Tat reproduzierbar sind.

Andere Gemische gleicher Art wurden nach 5 und nach 24 Stunden filtriert; die Färbung verblaßt immer mehr, nach 24 Stunden besteht nur noch eine Spur davon, entsprechend dem Fortgang der Reaktion, wie ihn die Analysen anzeigen:

Nr.	Angew.	SiO_2	Fe_2O_3	NaCl	AgCl	Gelöst %
IV, 300 F a	75,6825	0,0330	0,0225 (?)	0,4203	—	—
b	75,6825	0,0316	0,0235	0,3809	—	—
a	50,4575	—	—	—	0,6338	0,6778
b	50,4575	—	—	—	0,6231	0,6452

Nr.		Angew.	SiO_2	Fe_2O_3	NaCl	AgCl	Gelöst %
IV, 300 B	a	4,9532	0,3485	0,3357	0,1336	—	—
	b	4,8222	0,3385	0,3327	0,1208	—	—
	a	0,7439	—	—	—	0,0121	—
	b	0,7201	—	—	—	0,0120	—
V, 1440 F	a	75,8940	0,0387	0,0243	0,7257	—	—
	b	75,8940	0,0253	0,0358	0,6457	—	—
	a	50,5961	—	—	—	1,1985	1,1762
	b	50,5961	—	—	—	1,1843	1,0629
V, 1440 B	a	4,7943	0,2320	0,2071	0,0474	—	—
	b	4,3401	0,1993	0,1905	0,0358	—	—
	a	3,1925	—	—	—	0,0429	—
	b	3,4383	—	—	—	0,0415	—

Auf 1 SiO_2 berechnet, erhält man die Molekularzahlen:

Nr.		Fe	Na	Cl	Äquival.
IV, 300 F	a	0,5154 (?)	13,1500	12,1021	+ 0,5941 + (?)
	b	0,5622	12,4458	12,4600	+ 0,3276 --
V, 1440 F	a	0,4747	19,3610	19,5688	+ 0,7837 —
	b	0,5525	18,8858	19,4089	+ 0,8654 —
IV, 300 B	a	0,7282	0,3958	0,0974	+ 0,4830 +
	b	0,7430	0,3685	0,1008	+ 0,4967 +
V, 1440 B	a	0,6748	0,2109	0,1208	+ 0,1146 +
	b	0,7226	0,1855	0,1107	+ 0,2426 +

Die Filtrate verarmen mehr und mehr an Kieselsäure und Eisen; der Unterschied zwischen Na und Cl gleicht sich ebenfalls mehr aus, doch bleibt im Bodenkörper dauernd mehr Na; in den Laugen überwiegen saure Valenzen, weil Kieselsäure relativ reichlich gelöst bleibt. Die Bodenkörper behalten ihren basischen Charakter.

Inzwischen war das ursprüngliche Gemisch, von dem ein Teil für die ersten Fraktionen sofort nach der Mischung abgegossen worden war, täglich ans Rührwerk gegeben worden. Etwa 10 Tage nach der Mischung wurde es ebenfalls analysiert. Das wasserhelle Filtrat reagierte vollkommen neutral.

Nr.		Angew.	SiO_2	Fe_2O_3	NaCl	AgCl	Gelöst %
VI ∞ F	a	75,8828	0,0391	0,0311	0,8152	—	—
	b	75,8825	0,0413	0,0385	0,8581	—	—
	a	50,5885	—	—	—	1,4951	1,3934
	b	50,5885	—	—	—	1,5175	1,4369
VI ∞ B	a	3,9425	0,2120	0,2173	0,0355	—	—
	b	3,8898	0,2099	0,2148	0,0322	—	—
	a	3,0888	—	—	—	0,0411	—
	b	2,8777	—	—	—	0,0349	—

Die Berechnung ergibt:

Nr.		Fe	Na	Cl	Äquival.
VI ∞ F	a	0,6013	21,5260	24,1618	+ 2,8319 −
	b	0,6136	21,3428	23,2344	+ 2,0508 −
VI ∞ B	a	0,7748	0,1729	0,1042	+ 0,3931 +
	b	0,7735	0,1584	0,0947	+ 0,3842 +

Selbst jetzt ist die Reaktion noch nicht zu Ende gegangen; der Bodenkörper enthält noch Na und Cl, ersteres im Überschuß; umgekehrt ist es in der Lauge. Diese enthält noch Eisen und Kieselsäure, doch sind die absoluten Mengen 0,04% Fe_2O_3 und 0,05% SiO_2 so gering, daß man hier wohl ungefähr die Löslichkeit des Eisensilicates erreicht hat, das ja wie alle schwerlöslichen Silicate als saueres Salz in Lösung gehen muß. Daher ist im Bodenkörper relativ zu viel Eisen. Immer noch überwiegen im Gel die basischen Valenzen.

Bei Vergleichung der Zahlen, die auf 1 SiO_2 bezogen sind, muß man beachten, daß auch die Menge SiO_2 nicht eigentlich konstant ist, sondern im Filtrat sinkt, im Bodenkörper wächst, so daß die Veränderung der Molekularverhältnisse nicht direkt die Änderung der absoluten Massen im Gemisch wiedergibt. Diese muß man aus den gesamten Veränderungen aller vier Verhältnisse herauslesen. Ferner gelten die Zahlen natürlich nur für die angewandte Konzentration und Zimmertemperatur.

Dagegen sieht man zweifellos, daß es sich hier um Reaktionen handelt, die, ähnlich wie organische, Zeit brauchen, daß sich also keine einfachen Ionenreaktionen abspielen. Daher läßt sich ihr Verlauf verfolgen, natürlich auch noch mit anderen Mitteln, als es diesmal zur ersten genaueren Orientierung geschehen ist. Aus den Versuchen läßt sich ganz sicher sagen, daß mehrere Reaktionen nebeneinander und nacheinander ablaufen, die zwar alle nach dem der Gleichung entsprechenden Endzustand hinstreben, die aber über Zwischenkörper hinweg erfolgen, deren besondere Art aufgeklärt werden kann. Ob der Endzustand jemals erreicht wird, ist sehr fraglich. Es scheint vielmehr, daß die Reaktion zu einem Gleichgewichtszustand führt. Sicherlich enthält aber der Bodenkörper nicht NaCl als solches „absorbiert", sondern Na und Cl unabhängig voneinander je in irgend einer komplexen Bindung; sie können daher auch unabhängig voneinander reagieren. Erst, wenn sich

Na und Cl nach dem Austritt aus ihrer früheren Bindung in der Flüssigkeit treffen, liegt Kochsalz, also NaCl vor. Daß trotz relativ beträchtlichem Überschusse zuerst an Na, dann an Cl in der Lösung stets praktisch neutrale Reaktion herrscht, bestätigt das Gesagte. Denn das ist nur möglich, wenn das überschüssige Na und Cl nicht als freies Ion vorliegt — denn dann müßte ihm OH' bzw. $H^{\cdot}$ entsprechen —, sondern chemisch gebunden ist. Da man es nun bei diesen analytisch, wie gezeigt, aufklärbaren und verfolgbaren Vorgängen durchaus mit Kolloiden zu tun hat und die Flüssigkeiten, wie die Bodenkörper alle typischen Erscheinungen der Absorption, Gerinnung durch Elektrolyte und Wärme, Peptisation usw. zeigen, während die genau bestimmten Veränderungen im Komponentenverhältnis, d. h. also chemische Umsetzungen, stattfinden, so haben diese Feststellungen auch für die Theorie der Kolloide einigen Wert.

III. Versuchsreihe.

Bisher wurden die äquivalent eingestellten Lösungen schnell in einem dritten Gefäß gemischt. Schon früher[1]) wurde darauf hingewiesen, daß man ganz andere Ergebnisse bekommen müsse, wenn man die eine Lösung A in die andere B hineingießt; ferner, daß es einen Unterschied bedingt, ob A zu B oder B zu A gegossen wird und auch ob dies schnell in einem Zuge oder langsam in kleinen Portionen geschieht. Um diese Gesichtspunkte auch hier zu prüfen, wurden berechnete, äquivalente Mengen der Lösungen in Büretten gefüllt und in Pausen von 10 Minuten je ein Zehntel Volumen einmal der Eisenlösung zur Silicatlösung und das anderemal umgekehrt zugesetzt. Der Unterschied im Ergebnis ist augenfällig! Denn während schon die ersten Tropfen Eisenchloridlösung in der Silicatlösung einen voluminösen hellen Niederschlag erzeugten, konnte man in 50 Minuten die Hälfte ($5 \times 0{,}1$) der Silicatlösung zur Eisenlösung hinzufügen, ohne daß eine Trübung entstand. Die Flüssigkeit färbte sich nur immer dunkler. Dies stimmt zu den Versuchen der zweiten Reihe; denn in den ersten 13 Minuten ist ebenfalls viel Fe und Na gelöst, während Kieselsäure zuerst reichlicher ausfällt und erst dann Eisen nachfolgt. Auch

[1]) Dies. Journ. [2] 77, 230 (1908).

lösen sich ja Ferrisilicate, namentlich frisch gefällt, in starker Lauge glatt auf (Hennis). Man ersieht daraus, daß hier lösliche, sei es basische, sei es komplexe Eisenverbindungen gebildet werden, die den Solzustand bedingen.

Erst der 6. Zusatz gab eine Trübung ohne Fällung, der 7. Niederschläge, die sich wieder großenteils lösen; der 8. endlich einen bleibenden voluminösen Bodenkörper, dessen Menge sich bei Zusatz des Restes der Silicatlösung vermehrt. Die Analyse ergab:

$$3{,}1090\ g = 0{,}1722\ SiO_2\quad 0{,}1596\ Fe_2O_3.$$

Der Bodenkörper enthält also auf 1 SiO_2: 0,7006 Fe, ist also wieder basisch.

Beim umgekehrten Zusatz, bei dem von Anfang an in der Silicatlösung durch die einfallende Eisenlösung Niederschläge entstanden, wurden die nach Zusatz von 0,2; 0,5; 0,75 und 1,0 erhaltenen analysiert:

	Nr.		Angew.	SiO_2	F_2O_3	$Fe : SiO_2$
B	0,2	a	1,8274	0,0579	0,0289	0,3659
	0,5	a	3,0112	0,0825	0,0575	0,5268
		b	2,8919	0,0898	0,0573	0,4823
	0,75		3,7630	0,0984	0,0771	0,5893
	1,0	a	3,5260	0,0876	0,0746	0,6437
		b	3,3110	0,0815	0,0662	0,6140

Zuerst fällt also überwiegend Kieselsäure aus, dann nähert sich das Verhältnis dem eines Ferrisilicates, ohne es aber zu erreichen. Das Filtrat vom letzten Bodenkörper war dunkelgelb bis braun, eine unerwartete Erscheinung, die auf einen hohen Eisengehalt zu deuten schien. Die Analyse ergab:

Nr.	Angew.	SiO_2	Fe_2O_3	NaCl	AgCl	Gelöst %
F 1,0	50,4535	0,0406	0,0263	0,4227	—	—
	20,1893	—	—	—	0,0610	0,6519

also: Mol 1,0000 : 0,4803 Fe : 10,7498 Na : 1,5820 Cl + 8,6087+

Der Gehalt an Eisen ist nicht höher als sonst auch; dagegen ist ein auffallend großer Überschuß an Alkali vorhanden, infolgedessen auch die basischen Äquivalente stark überwiegen. Darin ähnelt diese Lauge den früheren auch stark gefärbten, in den ersten 13 Minuten erhaltenen, bei denen auch rechnerisch die basische Äquivalentzahl so hoch war. Man darf wohl annehmen, daß hier Eisen gar nicht als Kation, sondern als Anion in irgend einem Ferrat vorliegt.

Schüttelt man das letzte Gemisch (1,0) einige Tage lang auf der Schüttelmaschine durch, so entfärbt es sich:

B I 3,5444 g 0,1915 SiO_2 0,2033 Fe_2O_3
1 SiO_2 : 0,4079 Fe

Der Eisengehalt geht also zurück.

Die Versuche bestätigen die ausgesprochene Behauptung. Die interessanten Einzelheiten müssen später verfolgt werden unter Bestimmung aller Komponenten.

IV. Versuchsreihe.

Wie die beschriebenen Versuche gezeigt haben, besteht bei genügendem Überschuß an Eisenchlorid ein Sol und Fällung in kurzer Zeit[1]) tritt erst ein mit Natriumsilicat bei einem

---

[1]) Läßt man die anfangs klaren Mischungen von 1 $FeCl_3$ + 1 Na_2SiO_3 (0,1 mol. Lösung) monatelang stehen, so beginnen sie nach und nach zu opalisieren und werden schließlich optisch trübe. Erst nach mehr als einem Jahre bildete sich ein Bodensatz, der sich langsam vermehrte, nach 2 Jahren war ein glashelles braunes Gel entstanden, über dem die braune, optisch trübe Flüssigkeit stand. Der Prozeß ist jetzt nach 3 Jahren immer noch im Gange. Dieser Vorgang, der bei unserem System als der langsame Ablauf einer chemischen Reaktion nachgewiesen wurde, ist ja bei den Kolloiden als langsame Ausfällung wohlbekannt und wird fälschlicherweise vielfach nur physikalisch gedeutet! In ganz extremer Weise vertritt diese „nur-physikalische" Richtung Wo. Ostwald in seinem Grundriß der Kolloidchemie unter vollständiger Vernachlässigung aller nun von so vielen Seiten beigebrachten Beweise für die chemischen Unterlagen der Vorgänge. Die chemische Seite dieser Fragen zu erkennen und zu würdigen, ist natürlich für einen Nichtchemiker besonders schwer, da man sich in die Chemie nicht, wie vielleicht in Teile der Physik, am grünen Tisch einarbeiten kann, sondern zu deren Verständnis eine in jahrelanger Arbeit am Experimentiertisch gewonnene eigene Erfahrung braucht. So nur erklärt es sich, daß Wo. Ostwald nicht einmal die chemische Nomenklatur beherrscht; eine Ausfällung z. B. von Chlorsilber durch Kochsalz in Silbernitratlösung nennt man allgemein einen „chemischen Vorgang", und ebenso ist, wie auch die vorliegende Untersuchung wieder zeigt, die Koagulation ein chemischer Vorgang und üblicherweise auch so genannt worden, weil chemische Umsetzungen diejenigen Bedingungen schaffen, unter denen Phasen sich sichtbar abgrenzen. Daß letzteres ein physikalischer Vorgang ist, hat noch Niemand bezweifelt; Wo. Ostwald imputiert dies aber (S. 45) den Vertretern der chemischen Auffassung bei Kolloidreaktionen. Auf die Angelegenheit wird an anderer Stelle ausführlich eingegangen werden. (J.)

Verhältnis von 2 Mol Eisenchlorid auf 1,5—2 Mol Natriumsilicat. Schon Hennis hatte gefunden, daß jeder Überschuß eines der Komponenten die Menge der Fällung vermindert. Ein Überschuß an Eisenchlorid macht das Gemisch natürlich sauer, einer an Natriumsilicat alkalisch. Aber auch, wenn diese Anteile durch Alkali oder Säure neutralisiert wurden, blieb die Erscheinung bestehen, so daß also in einer starken Elektrolytlösung (ca. 0,6 n-NaCl) eine „Peptisation" durch den Überschuß an Fe bzw. SiO_2, d. h. durch die kolloidischen Anteile selbst stattfand.

Die Versuche wurden jedesmal doppelt angesetzt und das eine Gemisch (a) nach einer Stunde, das andere (b) nach fünftägiger Durchmischung am Rührwerk filtriert. Die Reaktionsgemische und die Filtrate wurden gewogen, so daß man aus der Differenz die Menge des auf dem Filter gebliebenen Gels erfuhr. Die quantitative Analyse des Filtrates gestattete daher die Zusammensetzung des Bodenkörpers zu berechnen. Daraus ergibt sich die Verteilung jedes Bestandteiles zwischen Lauge und Gel.

Die Lösungen wurden angesetzt in den Verhältnissen:

1.	2 $FeCl_3$	+	1 Na_2SiO_3	+	4 NaOH
2.	1 „	+	1 „	+	1 „
3.	1 „	+	1,5 „		
4.	1 „	+	2 „	+	1 HCl
5.	1 „	+	3 „	+	3 „

so daß Na und Cl genau abgeglichen waren; bei Nr. 1 und 2 sind 2 bzw. 1 Valenz des Eisens, bei 3 und 4 dagegen 1 bzw. 3 Valenzen der Kieselsäure „frei", d. h. müssen durch OH oder H abgesättigt werden.

In 100 g enthielt die verwendete Lösung von:

Eisenchlorid	0,5687 g Fe und 1,0826 g Cl;
Natriumsilicat	1,3143 g SiO_2 und 1,0036 g Na;
Salzsäure	1,7386 g Cl;
Natronlauge	2,2429 g Na.

Davon wurden genommen:

	Gramm Lösung			Mole auf 1 SiO_2:			
Nr.	$FeCl_3$	Na_2SiO_3	NaOH	Fe	Cl	Na	Äquival.
1	142,9	33,3	29,1	2,0065	6,0225	5,9089	+ 3,9059+
2	71,5	33,3	7,3	1,0039	3,0134	2,9814	+ 0,9798+
3	71,5	50,0	HCl	0,6687	2,0070	2,0011	+ 0,0077+
4	71,5	66,7	15,3	0,5012	2,0011	2,0214	+ 0,5167−
5	71,5	100,0	45,8	0,3343	2,0357	2,0011	+ 1,0317−

Innerhalb der Versuchsfehler ist der Zweck also erreicht worden.

Beim Zusammengießen bildeten sich sofort flockige Bodenkörper; der von Nr. 1 war am dunkelsten, in der Reihe der Kennziffern wurden sie immer heller, weil bei Nr. 1 Hydroxyd und bei den letzten Kieselsäure beigemengt sein dürfte. Sämtliche Reaktionsgemische reagierten sogleich und dauernd neutral, was auch beweist, daß die Abgleichung gut gelungen ist. Bei den Versuchen von Hennis war dies nicht so vollkommen der Fall, weil er seine Flüssigkeiten noch abgemessen hatte, nicht abgewogen. Außer bei Nr. 3 waren alle Laugen über den Bodenkörpern farblos, während Hennis aus dem genannten Grunde gefärbte erhalten hatte, die auch schwachsauer waren; der Zusatz einiger Tropfen verdünnter Salzsäure bewirkte, daß unsere Lösungen beim Umrühren sofort gefärbt erschienen.[1])

Nr. 3 entspricht dem bei den ersten zwei Reihen eingehaltenen äquivalenten Verhältnis, bei dem ja die Reaktion nur sehr langsam fortschreitet.

Die Ergebnisse der Analyse waren folgende:

1 Stunde	Angew.	SiO_2	Fe_2O_3	NaCl	AgCl
1 a	50,4705	0,0058	0,0207	0,5102	1,4225
2 a	50,4500	0,0159	0,0102	0,4266	1,3509
3 a	50,7210	0,0444	0,0092	0,4521	1,0684
4 a	50,4601	0,0199	0,0000	0,4407	1,4114
5 a	50,4585	0,0140	0,0168	0,3647	1,3832

[1]) Die Systeme dieser Art sind im Neutralpunkt ganz ungewöhnlich empfindlich auf die kleinsten Veränderungen chemischer Art und eignen sich daher auch ganz ausgezeichnet als Indikatoren dafür; nach dieser Richtung versprechen besondere Untersuchungen wertvolle Aufklärungen gerade über die feineren Unterschiede im chemischen Wert sonst homologer Stoffe, z. B. der Reihe der Alkalisalze, der Erdalkalien, der Anionen bei einer Base u. dgl., im allgemeinen also für Affinitätsbestimmungen! (J.).

5 Tage	Angew.	SiO_2	Fe_2O_3	NaCl	AgCl
1 b	50,4876	0,0042	0,0166	0,5065	1,4765
2 b	50,5611	0,0152	0,0091	0,5748	1,6627
3 b	50,5883	0,0243	0,0182	0,6403	1,5776
4 b	50,5530	0,0157	0,0000	0,5534	1,3964
5 b	50,4900	0,0046	0,0146	0,3968	1,4508

Die Ausrechnung dieser Analysenzahlen ergibt die gelöste Menge in Prozenten und das Molekularverhältnis, auf 1 SiO_2 bezogen; der Übersichtlichkeit wegen sind die Prozentzahlen mit 100 multipliziert.

Nr.	SiO_2 ‰	‰ Fe_2O_3	Mol Fe	‰ Na_2O	Mol Na	‰ Cl	Mol Cl
1a	1,149	4,181	2,7506	53,65	90,823	69,69	103,32
b	0,832	3,288	2,9878	53,25	124,512	72,31	148,09
2a	3,152	2,022	0,4849	44,88	27,702	66,20	35,794
b	3,006	1,800	0,4526	60,34	39,044	81,31	46,081
3a	8,754	1,814	0,1566	47,31	10,513	52,08	10,137
b	4,803	3,598	0,5662	67,18	27,205	77,10	27,349
4a	3,944	—	—	46,36	22,865	55,93	24,162
b	3,106	—	—	58,10	36,393	68,30	37,468
5a	2,775	3,329	0,9071	38,36	26,996	67,77	41,619
b	0,911	2,892	2,3993	41,72	89,074	71,04	132,862
Max.	3a, 3b	1a, 3b	—	1a, 3b	—	1a, 2b	—
Min.	1a, 1b	3a, 2b	—	5a, 5b	—	3a, 4b	—

Es giebt also ein System (Nr. 4), aber nicht das äquivalente (Nr. 3), bei dem alles Eisen aus der Flüssigkeit verschwindet, dazu ist ein gewisser Überschuß von Kieselsäure nötig, in unserem Falle auch von Na und Cl. Die maximale Fällbarkeit für Eisen durch Kieselsäure liegt, wie häufig bei Kolloiden, unter den Versuchsbedingungen nicht im „Neutralpunkt". Dagegen bleibt Kieselsäure immer gelöst, am meisten in Nr. 3, am wenigsten in Nr. 1 und 5, also den Endlösungen. Dies ist merkwürdig, da die Löslichkeit im allgemeinen von Nr. 3 aus nach beiden Enden hin zunimmt, wie die nächste Tabelle zeigt. Auch steigt ja die angewandte relative Menge Kieselsäure mit den Kennziffern der Versuche, ist also bei Nr. 5 am größten; trotzdem ist gerade da so wenig SiO_2 gelöst. Das muß also der Einfluß der anderen Stoffe bewirken. Deren Zahlen zeigen keinen deutlichen Gang, dagegen große Unterschiede in den Produkten nach einer Stunde und nach fünf Tagen, entsprechend dem Fortschritte der Reaktionen. Diese gehen auch hier langsam vor sich, und gelangen nicht zu Ende. Die Farblosigkeit der Lösungen außer 3 ist nur

Folge geringerer Mengen Eisen, nicht aber vollendeter Reaktion. Das Eisen, dessen angewandte Menge in 1 am größten ist, zeigt anfangs den umgekehrten Gang, wie die Kieselsäure, von ihm ist bei 1a am meisten bei 3a am wenigsten gelöst; nach fünf Tagen ist das Maximum bei 3b, das Minimum bei 2b. Die Maxima für Cl und Na nach 1 Stunde gehen denen für Eisen parallel. Das Maximum der angewandten Menge Na lag bei Nr. 1, das für Cl in Nr. 5. Die Minima für beide zeigen hohe Kennziffern. Vorerst läßt sich noch nichts bestimmtes aussagen, außer daß das Eisenkolloid die Verhältnisse mehr zu bestimmen scheint, als die Kieselsäure.

Deutlicher werden die Vorgänge, wenn man die Umsetzungsbilanz aufstellt. Da Gewicht und Zusammensetzung der Ausgangslösungen und der Fitrate bekannt sind, läßt sich Gewicht und Zusammensetzung der Bodenkörper auf den Filtern berechnen und damit die Verteilung der Komponenten zwischen beide Phasen angeben, wie folgt:

1a. Gemisch: 205,3 g. Filtrat 155,8 g. Gel 50,5 g = 24,6 %.

	SiO_2	Fe_2O_3	Na_2O	Cl	Sa. feste Stoffe	%
Angew.	0,4376	1,1616	1,3294	1,5470	4,4756	
Filtrat	0,0179	0,0651	0,8359	1,0857	2,0046	
Gel	0,4197	1,0965	0,4935	0,4613	2,4710	4,89

1b. Filtrat 154,3 g. Gel 51 g = 24,84 %.

Filtrat	0,0128	0,0507	0,8216	1,1157	2,0008	
Gel	0,4248	1,1109	0,5078	0,4313	2,4748	4,85
BK	+ 0,0051	+ 0,0144	+ 0,0143	− 0,0300	+ 0,0038	

2a. Gemisch: 112,1 g. Filtrat 70,1 g. Gel 42,0 g = 37,47 %.

Angew.	0,4376	0,5812	0,6707	0,7740	2,4637	
Filtrat	0,0221	0,0142	0,3146	0,4641	0,8150	
Gel	0,4155	0,5670	0,3561	0,3099	1,6487	3,93

2b. Filtrat 69,1 g. Gel 43,0 g = 38,36 %.

Filtrat	0,0208	0,0124	0,4169	0,5618	1,0119	
Gel	0,4168	0,5688	0,2538	0,2122	1,4516	3,38
BK	+ 0,0013	+ 0,0017	− 0,1023	− 0,0977	− 0,1971	

3a. Gemisch: 121,5 g. Filtrat 73,0 g. Gel 48,5 g = 39,92 %.

Angew.	0,6571	0,5812	0,6759	0,7740	2,6884	
Filtrat	0,0689	0,0132	0,3453	0,3802	0,8027	
Gel	0,5932	0,5680	0,3306	0,3938	1,8857	3,89

3b. Filtrat 70,5 g. Gel 51,0 g = 41,97 %.

	SiO_2	Fe_2O_3	Na_2O	Cl	Sa. feste Stoffe	%
Filtrat	0,0339	0,0253	0,4736	0,5436	1,0764	
Gel	0,6232	0,5559	0,2023	0,2304	1,6120	3,16
BK	+ 0,0300	— 0,0121	— 0,1283	— 0,1634	— 0,2738	

4a. Gemisch: 153,5 g. Filtrat 97,5 g. Gel 56,0 g = 36,48 %.

Angew.	0,8766	0,5812	0,9018	1,0400	3,3996	
Filtrat	0,0385	—	0,4520	0,5453	1,0357	
Gel	0,8381	0,5812	0,4498	0,4947	2,3639	4,22

4b. Filtrat 95,5 g. Gel 58,0 g = 37,78 %.

Filtrat	0,0297	—	0,5549	0,6522	1,2368	
Gel	0,8469	0,5812	0,3469	0,3878	2,1628	3,73
BK	+ 0,0088	± 0,0000	— 0,1029	— 0,1069	— 0,2011	

5a. Gemisch: 217,3 g. Filtrat 178,3 g. Gel 39,0 g = 17,94 %.

Angew.	1,3143	0,5812	1,3520	1,5703	4,8178	
Filtrat	0,0495	0,0594	0,6840	1,2084	2,0013	
Gel	1,2648	0,5218	0,6680	0,3619	2,8165	7,22

5b. Filtrat 176,3 g. Gel 41,0 g = 18,87 %.

Filtrat	0,0160	0,0509	0,7355	1,2525	2,0549	
Gel	1,2883	0,5303	0,6165	0,3178	2,7629	6,74
BK	+ 0,0235	+ 0,0085	— 0,0515	— 0,0441	— 0,0536	

Die Menge des Niederschlages ist mit rund 40 % am größten bei Nr. 3, dem Versuch in äquivalenten Mengen entsprechend der einfachen Umsatzgleichung. Nach beiden Seiten nimmt sie bis auf 25, bezw. 18 % ab. Dabei enthalten alle Gele (außer 5) gleichmäßig rund 96 % Wasser, folglich ist tatsächlich die Menge ausfallender Stoffe eine andere. Die Zahlen zeigen ganz deutlich, wie groß die Mengen Na und Cl sind, welche in den Gelen verbleiben.

Unter jedem Gemisch ist neben BK die absolute Zu- oder Abnahme des Bodenkörpers an jedem Bestandteil nach dem fünften Tage verzeichnet. SiO_2 ist stets positiv, Cl stets negativ, Na ist einmal positiv, Fe einmal negativ. So interessant der Vergleich dieser Zahlen ist, so sollen doch vorerst weitere Folgerungen unterbleiben. Da die Annahme von Gleichgewichtszuständen statthaft ist, so geben sie die nötigen und deutlichen Fingerzeige zu Differenzierungen bei weiteren Untersuchungen, bei denen dann auch festgestellt werden kann, inwieweit echte oder falsche Gleichgewichte vorliegen.

Die Molekularverhältnisse in den Gelen berechnet auf $SiO_2 = 1$ sind folgende:

	Fe	Na	Cl
Angew.	2,0	6,0	6,0
1a	1,9750	2,2874	1,8726
b	1,9768	2,3254	1,7298
Angew.	1,0	3,0	3,0
2a	1,0402	1,4508	1,2707
b	1,0316	0,9904	0,8674
Angew.	0,66	2,0	2,0
3a	0,7238	1,2914	1,1310
b	0,6744	0,7192	0,6299
Angew.	0,5	2,0	2,0
4a	0,5242	1,1482	1,0055
b	0,5188	0,8918	0,7801
Angew.	0,33	2,0	2,0
5a	0,3119	1,0273	0,4874
b	0,3112	0,9308	0,4203

Auffallenderweise beträgt die Menge Na in den Gelen 1b—3b ziemlich $^1/_3$ der angewandten, die Menge Chlor etwas weniger, zwischen $^1/_3$ und $^1/_4$! Dem würden Formeln, wie:

1 b. $Na_2.Fe_2.(SiO_3).Cl_2$; 2 b. $Na.Fe.SiO_3.Cl$;
3 b. $Na_2.Fe_2.(SiO_3)_3.Cl_2$

gerecht werden. Bei 4b ist die Menge Na fast $^1/_2$, die von Cl mehr als $^1/_3$ der angewandten, was etwa von:

4 b. $Na_2.Fe.(SiO_3)_2.Cl_{1-2}$

wiedergegeben wird. Diese Formeln haben nichts besonderes an sich, sie würden Zwischenprodukte vorstellen, deren weitere Zersetzungsstoffe oder Gemenge davon die Gele wären. Doch sei ausdrücklich betont, daß dies lediglich ein Hinweis auf eine Tatsache ist, ohne die Absicht, solche Produkte als nachgewiesen zu behaupten. Die Möglichkeit ihrer Existenz liegt aber durchaus vor, doch müssen darüber natürlich weitere Untersuchungen vorgenommen werden. Sicher ist jedenfalls, daß ein regelrechter chemischer Abbau den Erscheinungen zugrunde liegt.

Nun kann man einwenden, in einem Gel mit rund 96% Wasser müßte reichlich Na und Cl enthalten sein, wenn sie in der Mutterlauge vorhanden sind; denn diese sei ja offenbar in den „Zellenwänden" des Geles eingeschlossen! Daher

wurde die Menge jeder Komponente berechnet, die nach der Analyse des Filtrates in diesen 96% Wasser enthalten wäre und von der im Gel enthaltenen Menge abgezogen. Es ist ja klar, daß unmöglich diese 96% H_2O als „Wasser" oder Lösung im Gel enthalten sind! Ein erheblicher Anteil davon muß als „Kolloidwasser" ganz analog dem „Kristallwasser" vorliegen. Also ist die Berechnung sicher übertrieben; um so mehr Gewicht besitzt aber das Ergebnis:

1a. 2,4710 g feste Stoffe in 50,5 g Gel = 95,20 % H_2O.

	SiO_2	Fe_2O_3	Na_2O	Cl
Gel	0,4197	1,0965	0,4935	0,4613
zu H_2O	0,0055	0,0201	0,2577	0,3347
Rest	0,4142	1,0764	0,2358	0,1266

1b. 2,4748 g feste Stoffe in 51,0 g Gel = 95,15 % H_2O.

Gel	0,4248	1,1109	0,5078	0,4313
zu H_2O	0,0043	0,0160	0,2583	0,3508
Rest	0,4205	1,0949	0,2495	0,0805

2a. 1,6487 g feste Stoffe in 42,0 g Gel = 96,07 % H_2O.

Gel	0,4155	0,5670	0,3561	0,3099
zu H_2O	0,0127	0,0082	0,1811	0,2671
Rest	0,4028	0,5588	0,1750	0,0428

2b. 1,4516 g feste Stoffe in 43,0 g Gel = 96,62 % H_2O.

Gel	0,4168	0,5688	0,2538	0,2122
zu H_2O	0,0125	0,0075	0,2507	0,3378
Rest	0,4043	0,5613	0,0031	(— 0,1256)

3a. 1,8857 g feste Stoffe in 48,5 g Gel = 96,11 % H_2O.

Gel	0,5932	0,5680	0,3306	0,3938
zu H_2O	0,0408	0,0085	0,2205	0,2427
Rest	0,5524	0,5595	0,1101	0,1511

3b. 1,6120 g feste Stoffe in 51,0 g Gel = 96,48 % H_2O.

Gel	0,6232	0,5559	0,2023	0,2304
zu H_2O	0,0237	0,0178	0,3318	0,3808
Rest	0,5995	0,5381	(— 0,1295	— 0,1504)

4a. 2,3639 g feste Stoffe in 56,0 g Gel = 95,78 % H_2O.

Gel	0,8381	0,5812	0,4498	0,4947
zu H_2O	0,0212	—	0,2486	0,3000
Rest	0,8189	0,5812	0,2012	0,1947

4b. 2,1625 g feste Stoffe in 58,0 g Gel = 96,27 % H_2O.

	SiO_2	Fe_2O_3	Na_2O	Cl
Gel	0,8469	0,5812	0,3469	0,3878
zu H_2O	0,0183	—	0,3418	0,4018
Rest	0,8286	0,5812	0,0051	(— 0,0140)

5a. 2,8165 g feste Stoffe in 39,0 g Gel = 92,78 % H_2O.

Gel	1,2647	0,5218	0,6680	0,3619
zu H_2O	0,0100	0,0120	0,1388	0,2452
Rest	1,2547	0,5098	0,5292	0,1167

5b. 2,7629 g feste Stoffe in 41,0 g Gel = 93,26 % H_2O.

Gel	1,2883	0,5303	0,6165	0,3178
zu H_2O	0,0035	0,0111	0,1595	0,2716
Rest	1,2848	0,5192	0,4570	0,0462

In vier Fällen würde das „Wasser" allein mehr Cl bezw. Na enthalten, als das ganze Gel, so daß die gemachte Voraussetzung, wie gesagt, unrichtig ist. In den anderen Fällen bleiben aber so erhebliche Mengen Na und Cl auch jetzt noch übrig, daß man chemische Beziehungen nicht von der Hand weisen kann, wie die Übersicht über die Molekularzahlen zeigt:

Nr.	Fe	Na	Cl
1a	1,9644	1,1070	0,5206
b	1,9688	1,1540	0,3258
2a	1,0450	0,8452	0,1810
b	1,0494	0,0150	—
3a	0,7656	0,3878	0,4660
b	1,0596	—	—
4a	0,5366	0,4780	0,4051
b	0,5302	0,0120	—
5a	0,3071	0,8204	0,1584
b	0,3055	0,6919	0,0613

Auch nach diesen Abzügen bleiben so große Mengen Na und Cl, daß hier die „Absorption" als Erklärung versagt! Ganze Mole kann man doch nicht mehr als absorbiert betrachten! Und dabei sind ja in Wirklichkeit die Mengen noch erheblich größer! Nähere Angaben über die chemischen Beziehungen lassen sich z. Z. allerdings nicht machen, da Mittel zur Trennung der verschiedenen chemischen Individuen, die jeweils im Gemisch vorliegen müssen, noch unbekannt sind.

Das wichtigste Ergebnis der Untersuchung ist der Nachweis, daß bei der bearbeiteten Umsetzung zwischen Natriumsilicat und Eisenchloridlösung Vorgänge verlaufen, die nicht

nur von Konzentration und Temperatur, sondern auch von der Zeit abhängen. Der Verlauf läßt sich durch quantitative Analysen verfolgen. Das untersuchte System zeigt alle typischen Erscheinungen der Kolloide, deren Reaktionen sich also auf diesem Wege aufklären lassen.

Ferner hat sich in allen Fällen gezeigt, daß die entstandenen Gele, nicht einfach das ausgefällte, vorher als Sol gelöste Kolloid sind, sondern prinzipiell, und zwar chemisch, davon verschieden. Im untersuchten System ist, wie die Äquivalentberechnung zeigt, die Lösung stets sauer, das Gel basisch, mit einziger Ausnahme des Zustandes nach 13 Minuten, bei dem das Umgekehrte zutrifft. So sonderbar es anmutet, daß in sauern Flüssigkeiten basische Stoffe bestehen können, und umgekehrt, so ist es doch eine Tatsache, die schon früher bei der Fällung von Kieselsäure aus Natriumsilicat oder Wasserglaslösungen beobachtet wurde und die man auch bei anderen Gelen bemerkt. Hier liegen nun die zahlenmäßigen Beweise vor und damit ist wiederum nachgewiesen, daß die Ausfällung der Sole kein physikalischer, sondern ein chemischer Vorgang ist, genau so wie die Ausfällung von Chlorsilber oder Baryumsulfat aus entsprechenden Lösungen. Auch dies ist für die Theorie der Kolloide von Wichtigkeit.

Die angeführten Beobachtungen regen noch zu mancher anderen Frage an, doch wird deren Diskussion zweckmäßig verschoben, bis weiteres Material vorliegt. Nachdem jetzt eine Methode mit definierten und reproduzierbaren Bedingungen gefunden ist, muß sie auf andere Konzentrationen, — die eingehaltene von 0,1 mol. ist für Kolloide reichlich groß —, andere Temperaturen und andere Systeme angewandt werden. Eine Untersuchung mit Aluminiumsalzen ist im Gange. Gesichtspunkte, die diesmal nur angedeutet erscheinen, dürften dort deutlicher zutage treten.

Erlangen, Chemisches Institut der Universität.

Nachwort von E. Jordis.

Im Abeggschen Handbuch der anorganischen Chemie III, 2 bespricht Herr Lottermoser meine Untersuchungen mit W. Hennis über kolloidische Silicate und sagt S. 881:

„Daß Jordis und Hennis bei Untersuchung dieser Reaktionen Filter zum Trennen von Lösung und Niederschlag angewendet haben, halte ich für ganz verfehlt und glaube, daß diese Methode es ihnen unmöglich gemacht hat, einen auch nur einigermaßen tieferen Einblick in den momentanen und zeitlichen Verlauf der Reaktionen zu gewinnen. Geben sie doch selbst an, daß zunächst ein trübes Filtrat erhalten wurde, während dann, als eine Gelschicht sich auf dem Filter gebildet hatte, die Flüssigkeit klar filtrierte. Also die Gelschicht wirkt auf das Filtrat ein, indem sie nach Art einer Dialyse, wie die Verfasser meinen, Kolloide aus der Flüssigkeit aufnimmt. Das ist auch vollkommen richtig und darum muß bei Untersuchung aller Kolloide enthaltenden Flüssigkeiten Filtrieren sorgfältig vermieden werden. Übrigens übt das Filter selbst auch eine genügende Absorptionswirkung aus, um sehr beträchtliche Änderungen der Zusammensetzung der über dem Bodenkörper stehenden Flüssigkeit zu bewirken."

Schon in der Abhandlung selbst war auf den Einfluß der Zeit hingewiesen worden; die vorstehende Untersuchung mit Herrn Lincke hat diesen Einfluß bestätigt. Nicht Filter und Gelschicht waren fehlerhaft, sondern der Hauptfaktor die Zeit, die ja sonst bei anorganischen Reaktionen nur selten eine Rolle spielt, wurde zuerst nicht hinreichend beachtet. Die Filter haben ganz richtig zu verschiedenen Zeiten die veränderten Stoffe getrennt. Die Absorption durch das Filter kommt bei kleinen Stoffmengen in Betracht, bei den großen von uns absichtlich angewandten fällt die Wirkung dieser Absorption in die Versuchsfehler.

Bei dieser Gelegenheit möchte ich auch noch folgendes richtig stellen: Im gleichen Band S. 876 schreibt Herr Lottermoser, daß nach meinen Versuchen chlorhaltige Kieselsäure das Cl „an Wasser auch nach Erhitzen der Kieselsäure im Verbrennungsrohr nicht abgibt, sondern erst chlorfrei wird, wenn es im Gebläse geglüht wurde". Solche chlorhaltige Säure gab im Verbrennungsrohr und im Gebläse, also in der Hitze nur einen Teil des Cl ab, sofort aber praktisch, auch nach dem Glühen, fast alles Chlor, wenn sie mit Wasser gekocht wurde. Bei Temperaturen über 1000° wird alles Chlor ausgetrieben, wie Herr J. Meyer gezeigt hat.[1])

[1]) Z. f. anorgan. Chem. 47, 45–55 (1905).

Über die Carbonylgruppe in statu nascendi;

von

P. Petrenko-Kritschenko.

Unter diesem Titel führen Stewart und Baly in ihren Abhandlungen[1]) — Stewart ferner noch in seinem Buche „Stereochemie" (Berlin 1908) — auf Grund spektroskopischer Beobachtungen und des Studiums der Geschwindigkeiten der Ketonreaktionen die Hypothese durch, daß die Carbonylgruppe nur im Momente der Isomerisierung aus der Enol- und anderen Formen reagiere; bei Bedingungen jedoch, bei welchen dieser Prozeß nicht möglich ist, erweisen sich die Ketonverbindungen als praktisch inaktiv.[2]) Die weitere Entwicklung dieses Standpunktes gibt den Autoren Anlaß, Zweifel auszusprechen bezüglich meiner Schlußfolgerungen über den Einfluß der cyklischen Bindung auf die Reaktionsfähigkeit der Ketone.

Ich habe schon Gelegenheit gehabt, flüchtig auf diese Kritik[3]) zu erwidern. Da aber die Autoren fortfahren, ihren Standpunkt zu behaupten, halte ich es für zweckmäßig, eine ausführlichere Besprechung der Hypothese zu geben. Zu letzterem zwingt mich auch der Umstand, daß in der russischen Literatur die Angabe vorhanden ist, daß nach Stewart und Baly „alle Arbeiten von Petrenko-Kritschenko als vorzügliche Bestätigung für deren Hypothese dienen".[4])

Führen wir zunächst die schwachen Seiten der Fundamentalsätze der Hypothese an! Vor allen Dingen ist es außerordentlich merkwürdig, daß, während die große Zahl anderer organischer Funktionen zur Äußerung ihrer Reaktionsfähigkeit des status nascendi nicht bedarf, die Ketone, nach Stewart und Baly, bloß in statu nascendi aktiv sind.

Nach Angabe der Autoren erhält man, wenn im Aceton alle sechs Wasserstoffatome durch Methylgruppen ersetzt werden, dank dem Umstande, daß ein Übergang in das entsprechende Enol und umgekehrt unmöglich ist — eine Sub-

[1]) Journ. chem. Soc. 89, 489 u. 502.
[2]) Stereochemie, S. 264. [3]) Dies. Journ. [2] 75, 61.
[4]) Journ. russ. phys. chem. Ges. 40, 80 (2).

stanz, welche praktisch überhaupt keine Ketonreaktion aufweist. Diese Behauptung zeigt, daß die Autoren, auf Grund vollkommen verständlicher Erwägungen, zur Bildung des hypothetischen Enols sich bloß der Wasserstoffatome des benachbarten Kohlenstoffs bedienen. Wenn das der Fall ist, wie sind dann die Ketonreaktionen des Benzophenons und aller rein aromatischen Ketone zu verstehen, in deren Molekülen die Enolisierung nicht stattfinden kann? Ferner, wie ist die ungeheuere Reaktionsbeweglichkeit des Benzaldehyds zu verstehen, für welchen eine Enolisierung gleichfalls unmöglich ist?[1]) Meine Versuche ergeben, daß, während die einstündige Geschwindigkeit der Wechselwirkung des Acetons, in welchem nach Stewart und Baly die Carbonylgruppe sich in statu nascendi befindet, mit Phenylhydrazin durch die Größe 66% ausgedrückt wird, dieselbe für Benzaldehyd 90% beträgt.[2])

Sehr schwere Zweifel bezüglich der wissenschaftlichen Begründung der von den Autoren aufgestellten Hypothese ruft der Einfluß hervor, den Säuren auf den Gang der Ketonreaktionen ausüben. Die Autoren halten die These für bewiesen, daß die Reaktiosfähigkeit des Carbonyls proportional sei der Beständigkeit des im Absorptionsspektrum der gegebenen Substanz vorhandenen Streifens; sie halten es sogar für möglich, auf Grund des Charakters des Absorptionsstreifens Vorangaben über die Aktivität der Verbindung[3]) zu machen. Da der Zusatz von Säuren nach den Untersuchungen englischer Forscher[4]) eine Verminderung der Beständigkeit des Streifens hervorruft, so wäre nach der Hypothese von Stewart und Baly zu erwarten, daß Säuren die Ketonreaktionen verlangsamen, ja dieselben sogar vollständig zum Stillstand bringen würden. Allen ist natürlich bekannt, daß der Versuch das Gegenteil zeigt und viele Ketonreaktionen, im Widerspruch zur Hypothese, durch Säuren beschleunigt werden.

---

[1]) Stewart und Baly wenden, allem Anschein nach, ihre Hypothese nicht auf Aldehyde an. Da sie es jedoch für möglich finden, dieselbe sogar auf Säuren in Anwendung zu bringen, halte ich mich für berechtigt, die Vorstellung von der Carbonylgruppe in statu nascendi auch auf den Ketonen so nahe stehende Verbindungen, wie die Aldehyde zu beziehen.

[2]) Ann. Chem. 341, 154 u. 166. [3]) Stereochemie, S. 264.

[4]) Journ. chem. Soc. 85, 1029; 87, 766.

An eine eingehendere Kritik der wenig wahrscheinlichen Strukturformeln — z. B. der Formeln der α-Diketone, des Brenztraubensäureesters — welche von den Autoren angeführt werden, um ihre spektroskopischen Beobachtungen mit den Messungen der Reaktionsgeschwindigkeiten in Einklang zu bringen, will ich nicht gehen. In dieser Hinsicht schließe ich mich vollständig den kritischen Bemerkungen an, welche Auwers[1]) über die Untersuchungen der englischen Gelehrten macht.

Wollen wir nun sehen, wie Stewart in seinem Buche „Stereochemie" meine These, daß die erhöhte Reaktionsfähigkeit der cyklischen Ketone durch Einfluß der cyklischen Bindung erklärt werde, kritisiert. Stewart beginnt seine Erörterungen mit der Behauptung, daß die Regel von der erhöhten Reaktionsfähigkeit cyklischer Verbindungen durch N. Menschutkin und andere[2]) festgestellt sei. N. Menschutkin hat tatsächlich früher als ich derartige Fakta zur Hand gehabt; er hat denselben jedoch nicht seinerzeit die nötige Beleuchtung zuteil werden lassen; in einer der ersten seiner diesbezüglichen Abhandlungen schrieb er inbetreff dieser Frage, daß die Bildung des Hexamethylenringes aus der offenen Kette „ohne Geschwindigkeitsverlust" vor sich gehe.[3]) Erst nach meinen theoretischen Erklärungen, bei welchen ich unter anderem die von ihm entdeckten Tatsachen ausgenutzt hatte[4]), erst nachdem N. Menschutkin selbst in seinem Lehrbuche die Feststellung der Regel von der erhöhten Reaktionsfähigkeit cyklischer Verbindungen mir zugeschrieben hatte[5]), fing er an, in seinen letzten Abhandlungen energisch diese Gesetzmäßigkeit zu vertreten. N. Menschutkins Biographen, und jetzt auch Stewart, erwähnen nichts von meiner Beteiligung an der Feststellung der Regel, sondern schreiben dieselbe Menschutkin zu.

Ferner: Stewart ist zwar einverstanden, die Richtigkeit der stereochemischen Argumente anzuerkennen, welche ich zugunsten der Regel von der erhöhten Reaktionsfähigkeit cyk-

[1]) Ann. Chem. 360, 22.
[2]) Stereochemie, S. 391. [3]) Ber. 31, 1424.
[4]) Dies Journ. [2] 61, 436; Journ. russ. phys. chem. Ges. 30, 714.
[5]) Vorlesungen über organische Chemie, 1901, S. 337.

lischer Verbindungen angeführt habe. Er hält jedoch diese Regel nicht für anwendbar auf die cyklischen Ketone. Die von mir konstatierte große Geschwindigkeit dieser Ketone erklärt er dadurch, daß cyklische Verbindungen überhaupt mehr tautomer seien, als Verbindungen mit offener Kette und, nach der Hypothese über die Carbonylgruppe in statu nascendi, mehr aktiv[1]) sein müssen.

Nicht im geringsten die größere Tautomerisation vieler cyklischer Verbindungen verneinend, denke ich doch, daß auf gesättigte cyklische Monoketone, von welchen hier die Rede ist, diese These vorläufig nicht in Anwendung gebracht werden kann. Ich kann die Untersuchung von Kanonnikow über die eigentliche Dichte organischer Verbindungen anführen, wo die normale Struktur cyklischer Ketone[2]) bewiesen wird. In einer seiner Abhandlungen betont Mannich mit vollem Recht, daß durch seine Arbeit zum ersten Male die Möglichkeit der Tautomerie cyklischer Monoketone[3]) konstatiert werde. Was gibt aber seine Arbeit in der uns interessierenden Frage? Mannich sagt, daß weder Jodmethyl, noch Methylsulfat, oder aber Diazomethan Methylderivate der tautomeren Form des Cyklohexanons geben. Tautomerie der cyklischen Ketone tritt bloß zutage bei anhaltendem Kochen mit Essigsäureanhydrid oder beim Erhitzen mit letzterem bis 180°. Mannich selbst gibt zu: „die Reaktion in der tautomeren Form mußte gewissermaßen erzwungen werden".

Es darf hierbei jedoch nicht vergessen werden, daß Essigsäureanhydrid, allem Anschein nach, die Fähigkeit besitzt, eine analoge Enolisierung gleichfalls bei den Fettketonen[4]) hervorzurufen. Diese ganze Reihe von Tatsachen dürfte Stewart wohl kaum das Recht geben, die erhöhte Tautomerie der cyklischen Monoketone als bewiesen zu erachten für die Bedingungen, bei welchen die Geschwindigkeitsmessungen vor sich gehen, und diese erhöhte Tautomerie für seine Kritik zu benutzen.

Die Bestätigung meiner Ansicht, daß die erhöhte Reak-

[1]) Stereochemie, S. 395.
[2]) Journ. russ. phys. chem. Ges. 33, 65 u. 106.
[3]) Ber. 41, 564.
[4]) Ber. 42, 1052; gleichfalls Kritik der Ber. 42, 3186.

tionsfähigkeit der cyklischen Ketone als Folge des direkten Einflusses der cyklischen Bindung zu betrachten sei, sehe ich in der Tatsache, daß die Untersuchungen von N. Menschutkin[1]) auch bei cyklischen Aminen und Alkoholen, bei welchen Tautomerie nicht möglich ist, ebenfalls auf eine derartige erhöhte Reaktionsfähigkeit hinweisen und für fünf- und siebengliedrige cyklische Alkohole die gleichen Geschwindigkeitsverhältnisse ergaben, wie meine Messungen bei fünf- und siebengliedrigen cyklischen Ketonen. Sowohl dort wie auch hier reagieren fünfgliedrige cyklische Verbindungen schneller, als siebengliedrige. Aus dem Parallelismus der Wechselbeziehungen tritt in geringem Grade Hexamethylenketon heraus, während in der Alkoholreihe das Hexamethylenderivat, der Geschwindigkeit nach, zwischen den Penta- und Heptamethylenverbindungen steht, tritt die Geschwindigkeit des Hexamethylenketons aus der Reihe der Homologen.[2]) In bezug auf das Hexamethylenketon liegt, allem Anschein nach, irgend eine Abnormalität vor (natürlich nicht im Sinne der Hypothese über die Carbonylgruppe in statu nascendi); es ist das um so wahrscheinlicher, als nach den Versuchen von Mannich dieses Keton beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid bedeutend leichter, als andere cyklische Ketone, ein Derivat der Enolform gibt.

Ich will hier nun eine neue Reihe von Messungen anführen, welche für die erhöhte Reaktionsfähigkeit einiger heterocyklischer Ketone beweisend sind. Die Versuche sind in meinem Laboratorium von F. Mentschikowsky ausgeführt worden und zwar unter denselben Bedingungen, wie solche in einer der früheren Abhandlungen[3]) schon beschrieben worden sind. Die Messungen wurden zuerst mit alkoholischen Lösungen ausgeführt. Da sich jedoch hierbei die Geschwindigkeiten der Wechselwirkung mit Phenylhydrazin als äußerst gering erwiesen, wurde eine neue Serie von Bestimmungen mit $^1/_{100}$-Normallösungen in wasserfreier Essigsäure ausgeführt, wobei sich für das Phenylhydrazin folgende Resultate stündiger Messungen ergaben:

Isovaleron	25 %
Triacetonamin	78 %
Nitrosotriacetonamin	89 %.

Im Isovaleron und im Triacetonamin ist ein und derselbe Kohlenstoffatomkomplex vorhanden; Triacetonamin unterscheidet sich durch seinen Stickstoffgehalt, welch' letzterer durch seine Affinitäten die Verbindung mit offener Kette in eine cyklische umwandelt. Diese Umwandlung ist, wie der

[1]) Journ. russ. phys. chem. Ges. 38, 980.
[2]) Ber. 39, 1456; dies. Journ. [2] 75, 64.
[3]) Ann. Chem. 341, 152.

Versuch zeigt, mit starker Erhöhung der Reaktionsfähigkeit verbunden.

Ich halte es nicht für überflüssig zum Schluß noch zu bemerken, daß, während die Regel von der erhöhten Reaktionsfähigkeit cyklischer Verbindungen die Aufmerksamkeit einiger Chemiker auf sich gelenkt hat, meine damit verbundene Vorstellung über den Einfluß der Winkelbeziehungen auf die Reaktionsgeschwindigkeit vollständig ignoriert wird.

Die Herabsetzung der Reaktionsfähigkeit beim Übergang aus den fünf- in die sechs- und siebengliedrigen Ringverbindungen habe ich durch die von der Bayerschen Spannungstheorie in diesen Verbindungen angenommenen Winkel[1]) zu erklären versucht. In den fünfgliedrigen Verbindungen ist dieser Winkel

kleiner, als in den sechs- und siebengliedrigen; mit Vergrößerung des Winkels geht eine Annäherung der Kohlenstoffatome zur Funktion X und eine damit verbundene Verminderung der Reaktionsfähigkeit vor sich.[2]) N. Menschutkin nahm an, daß dieses Fallen der Geschwindigkeit von demselben Faktor abhänge, wie auch bei den Verbindungen mit offener Kette, und stellte die These auf, daß, allem Anschein nach, der Einfluß der Vergrößerung der Zahl der Glieder sowohl in geschlossener, als auch in offener Kette gleichen Regeln unterworfen sei.[3]) Ich möchte daran erinnern, daß diese These von mir widerlegt worden ist, da die Berechnung erwies, daß das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten cyklischer Verbindungen zu den Geschwindigkeiten entsprechender — der Anzahl von Kohlenstoffatomen nach — Verbindungen mit offener Kette keine konstante Größe bleibt, wie das nach N. Menschutkin der Fall sein muß, sondern allmählich fällt.[4])

---

[1]) Ann. Chem. 341, 162.

[2]) Um die Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeiten bei Vermehrung der Gliederzahl der cyklischen Verbindungen zu erklären, berücksichtigte ich die Winkelverhältnisse, aber nicht die Molekularvergrößerung, weil letzter Faktor vom theoretischen Standpunkte kaum einen Einfluß bei den in Betracht kommenden Fälle haben kann. Nach meiner stereochemischen Hypothese erklärt sich die erhöhte Reaktionsfähigkeit der cyklischen Verbindungen dadurch, daß außer den nächsten alle anderen Ringglieder kaum einen Einfluß auf die vorliegende Funktion ausüben. Daher kann die Vermehrung der Zahl der Ringglieder keinen besonderen Einfluß auf Aktivität der Verbindungen haben.

[3]) Journ. russ. phys. chem. Ges. 38, 892.

[4]) Dies. Journ. [2] 75, 64.

Diese charakteristische Erscheinung läßt sich aber sehr anschaulich von meinem Standpunkte aus erklären, indem es einleuchtend ist, daß das Verhältnis der Geschwindigkeiten ein größeres sein muß für die fünfgliedrigen Verbindungen, wo die Winkelgrößen für die Reaktionsfähigkeit cyklischer Verbindungen günstiger sind, als für die sechs- und siebengliedrigen Derivate.

Odessa, Universität.

Über Para-Toluolsulfinsäure;

von

A. Heiduschka.

(Mitteilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie der Königl. Universität München.)

I.

Hälssig[1]) untersuchte die Einwirkung der p-Toluolsulfinsäure auf Ammoniak und dessen organische Abkömmlinge und stellte u. a. fest, daß äquimolekulare Mengen Anilin, bezüglich überhaupt eines primären Amines und p-Toluolsulfinsäure in alkoholischer oder ätherischer Lösung das entsprechende Salz geben. Ebenso erhielt er durch Einleiten von trockenem Ammoniakgas in eine alkoholische oder ätherische Lösung von p-Toluolsulfinsäure das Ammoniumsalz derselben, bei Anwendung von Benzol als Lösungsmittel dagegen gelangte er zum Ammoniumsalz der p-Toluolsulfonsäure, und in der Mutterlauge befand sich das p-Toluoldisulfoxyd.

Bei diesem Vorgange kann man wohl kaum annehmen, daß die Lösungsmittel Alkohol, Äther einerseits, Benzol anderseits primär irgendwie das verschiedene Verhalten der Sulfinsäure verursachen sollten. Es ist viel wahrscheinlicher, daß hier das Ammoniak durch verschiedene Lösungskonzentration verschieden wirkt, einmal bei großer Löslichkeit des Ammoniaks im Lösungsmittel direkt als Base und das andere Mal bei geringerer Löslichkeit nur als Katalysator.

Um nun festzustellen, ob auch die organischen Abkömmlinge des Ammoniaks, die primären Amine, dasselbe Verhalten zeigen wie das Ammoniak selbst, wurden unter der obigen Annahme, daß die verschiedenen Umsetzungen nur auf

---

[1]) Dies. Journ. [2] 56, 216.

verschiedenen Lösungskonzentrationen zurückzuführen seien, folgende Versuche[1]) angestellt:

1. Molekulare Mengen von m-Toluidin und von p-Toluolsulfinsäure wurden getrennt in Äther gelöst und die Sulfinsäurelösung schnell unter gutem Umrühren in die Toluidinlösung gebracht. Augenblicklich schieden sich große Mengen von Krystallen aus, die den Schmelzpunkt 120° hatten. Die Analyse zeigte, wie anzunehmen war, daß das p-toluolsulfinsaure m-Toluidin vorlag.

0,1249 g Substanz gaben 0,2913 g CO_2 und 0,0740 g H_2O.

	Berechnet für $C_{14}H_{17}SO_2N$:	Gefunden:
C	63,81	63,61 %
H	6,51	6,59 „ .

2. Änderte man nun das Mengenverhältnis der beiden Komponenten und nahm entsprechend der Gleichung

$$\underset{(1)}{3\,CH_3C_6H_4SO_2H} + \underset{(4)}{NH_2C_6H_4CH_3} = \underset{(3)}{C_6H_4CH_3SO_2SC_6H_4CH_3} + \underset{(1)}{CH_3C_6H_4SO_2NH_2C_6H_4CH_3} + H_2O$$

drei Moleküle Sulfinsäure und ein Molekül Toluidin, so schieden sich beim Zusammenbringen der ätherischen Lösungen, wie im ersten Falle, reichlich Kristalle ab. Dieselben waren zum Unterschied von p-toluolsulfinsaurem m-Toluidin noch wesentlich schwerer in Äther löslich und wurden durch Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt. Sie hatten den Schmelzp. 162° und die Analyse ergab, daß jetzt das p-toluolsulfonsaure m-Toluidin entstanden war.

0,1018 g Substanz gaben 0,2245 g CO_2 und 0,0561 g H_2O.

	Berechnet für $C_{14}H_{17}SO_3N$:	Gefunden:
C	60,17	60,14 %
H	6,14	6,12 „ .

Zur Ergründung des weiteren Reaktionsvorganges wurde die zurückbleibende Mutterlauge eingedampft, es hinterblieben etwas rötlich gefärbte, kristallinische Krusten, die nach dem Umkristallisieren farblose Nadeln vom Schmelzp. 76° bildeten und sich leicht in Alkohol und Äther lösten, in Wasser dagegen waren sie nahezu unlöslich. Die Analyse lieferte folgende Resultate:

0,1496 g Substanz gaben 0,3329 g CO_2 und 0,0668 g H_2O.

	Berechnet für $C_{14}H_{14}S_2O_2$:	Gefunden:
C	60,38	60,69 %
H	5,07	4,96 „ .

Der Gleichung entsprechend war somit auch hier das p-Toluoldisulfoxyd entstanden.

Ein Unterschied zwischen den beiden unter 1 und 2 angegebenen Reaktionen bestand darin, daß die 2. wesentlich

[1]) Vergl. auch Verhandl. d. Gesellsch. deutscher Naturforscher u. Ärzte. 79. Vers. z. Dresden 1907, II. Teil, 1. Hälfte, S. 170.

langsamer vor sich ging. Während die 1. Reaktion schon nach 2—3 Sekunden eintrat, so begann die 2. erst nach ca. 10 Sekunden und war nach bedeutend längerer Zeit beendet. Die Temperatur war in beiden Fällen 18°.

Noch an einem anderen Beispiele sei das Verhalten primärer Amine der p-Toluolsulfinsäure gegenüber gezeigt.

Die beiden soeben durchgeführten Versuche wurden wiederholt mit Monoacetyl-m-phenylendiamin an Stelle des m-Toluidins mit genau denselben Resultaten. Im ersten Falle entstand das p-toluolsulfinsaure Monoacetyl-m-phenylendiamin vom Schmelzp. 140°.

0,1500 g Substanz gaben 0,3220 g CO_2 und 0,0808 g H_2O.

	Berechnet für $C_{15}H_{18}SO_3N_2$:	Gefunden:
C	58,77	58,55 %
H	5,92	5,98 „.

Im zweiten Falle schied sich das p-toluolsulfonsaure Acetyl-m-phenylendiamin

$$\underset{(1)}{CH_3C_6H_4}\underset{(4)}{SO_3H},\ \underset{(3)}{NH_2C_6H_4}\underset{(1)}{NHCOCH_3}$$

vom Schmelzp. 241° aus, das aus Alkohol in schönen Nadeln kristallisierte.

0,1054 g Substanz gaben 0,2150 g CO_2 und 0,0548 g H_2O.

	Berechnet für $C_{15}H_{18}SO_4N_2$:	Gefunden:
C	55,85	55,63 %
H	5,63	5,78 „.

Aus der Mutterlauge konnte wiederum das Toluoldisulfoxyd (Schmelzp. 76°) isoliert werden.

0,1145 g Substanz gaben 0,2541 g CO_2 und 0,0531 g H_2O.

	Berechnet für $C_{14}H_{14}S_2O_2$:	Gefunden:
C	60,38	60,44 %
H	5,07	5,15 „.

Durch weitere zahlreiche Versuche wurde festgestellt, daß es zur Einleitung dieser Zersetzung der p-Toluolsulfinsäure durchaus nicht nötig ist, das Mengenverhältnis der Sulfinsäure zum Anilin so zu wählen, daß drei Moleküle der Säure auf ein Molekül der Base kommen. Es genügen schon geringe Mengen eines primären Amins, um diese Reaktion hervorzubringen und so weit zu führen, daß nicht nur so viel Sulfonsäure entsteht, als dem Amin zur Salzbildung entspricht, sondern die Zersetzung geht auch noch weiter in Gegenwart des sulfonsauren Amins und es bildet sich freie Sulfonsäure neben dem Disulfoxyd, ähnlich der schon erwähnten Zersetzung von Sulfinsäure in Gegenwart von Salzsäure.

Doch nicht nur die p-Toluolsulfinsäure allein, sondern auch ihre Salze der primären Amine zersetzen sich in ätherischer oder alkoholischer Lösung, bezüglich Suspension, wenn noch freie p-Toluolsulfinsäure in der Lösung vorhanden ist und zwar wirkt hier das sulfinsaure Amin einerseits als Katalysator auf

die freie p-Toluolsulfinsäure und andererseits zersetzt es sich selbst nach folgender Gleichung:

$$CH_3C_6H_4SO_2H,\ NH_2C_6H_5 + 2\,CH_3C_6H_4SO_2H = CH_3C_6H_4SO_2H,\ NH_2C_6H_5 + CH_3C_6H_4SO_2SC_6H_4CH_3 + H_2O.$$

So z. B. wurde folgender Versuch ausgeführt: p-toluolsulfinsaures Anilin in Äther möglichst fein suspendiert mit einer ätherischen Lösung von p-Toluolsulfinsäure, im Verhältnis von einem Molekül zu zwei Molekülen, zusammengebracht und 24 Stunden lang bei za. 20° stehen gelassen, zeigten keine mit den Augen wahrnehmbare Veränderung. Der suspendierte Stoff wurde nun abgesaugt, aus Alkohol umkristallisiert und im Vakuum getrocknet. Er hatte den Schmelzpunkt von 238° (Schmelzpunkt des toluolsulfinsauren Salzes 118°), war in Äther fast unlöslich, sein Verhalten und die Analyse ergaben, daß sich das p-toluolsulfonsaure Anilin gebildet hatte.

0,1085 g Substanz gaben 0,2345 g CO_2 und 0,0565 g H_2O.

	Berechnet für $C_{13}H_{13}O_3NS$:	Gefunden:
C	58,82	58,94 %
H	5,69	5,79 „.

Nach dem Verdampfen der Mutterlauge hinterblieb, wie bei den entsprechenden früheren Versuchen, eine etwas rötlich gefärbte Substanz, die durch Umkristallisation aus Alkohol gereinigt wurde. Sie hatte den Schmelzp. 76° und verhielt sich auch sonst wie das p-Toluoldisulfoxyd.

0,1480 g Substanz gaben 0,3268 g CO_2 und 0,0690 g H_2O.

	Berechnet für $C_{14}H_{14}S_2O_2$:	Gefunden:
C	60,38	60,22 %
H	5,07	5,18 „.

Die bei diesen Reaktionen entstandenen p-toluolsulfonsauren Salze wurden außer durch Feststellung des Schmelzpunktes und durch die Analyse noch auf nachstehende Weise charakterisiert: Sie wurden durch Kochen mit Natronlauge aufgespalten und die so erhaltenen Basen durch den Schmelzpunkt ihrer Acetylverbindung identifiziert. Beim p-toluolsulfonsauren Acetyl-m-phenylendiamin spaltete sich naturgemäß bei dieser Operation auch die Acetylgruppe ab und das freiwerdende m-Phenylendiamin konnte durch seine Fähigkeit, Bismarckbraun zu bilden, erkannt werden.

Mit dem p-Toluoldisulfoxyd, das neben den toluolsulfonsauren Salzen entsteht, wurde jedesmal noch als spezielle Reaktion die Reduktion mit Zink und Schwefelsäure durchgeführt. Der dabei auftretende Geruch nach p-Thiokresol war ein weiterer Identitätsbeweis für das Toluoldisulfoxyd.

Anläßlich dieser Versuche wurde gefunden, daß es zum Zwecke der Darstellung von p-Toluoldisulfoxyd nicht nötig ist, nach dem von Otto[1]) und Gruber angegebenen Verfahren

[1]) Ann. Chem. 145, 13.

zu arbeiten, und die p-Toluolsulfinsäure mit Wasser auf 130° zu erhitzen, sondern es genügt schon, wenn man die Sulfinsäure mit der fünf- bis zehnfachen Menge Wasser ca. sechs Stunden lang zum Kochen erhitzt.

Man erhält so mindestens 90% der Theorie an p-Toluoldisulfoxyd vom Schmelzp. 76°.

II.

Die p-toluolsulfinsaure Amidoverbindungen, wie die des Anilins[1]), o- und m-Toluidins, des α-Naphtylamins[2]), haben das eigentümliche Verhalten beim Erhitzen, abgesehen von Nebenprodukten (Anilin, SO_2, Toluol) und Farbstoffen, als Hauptprodukte p-toluolsulfonsaures Anilin, Toluidin, Naphtylamin und die entsprechenden p-Thiotolylaminoverbindungen zu bilden.

Im Laufe der Untersuchungen über diesen interessanten Schmelzvorgang wurde nun die Beobachtung gemacht, daß es durchaus nicht erforderlich ist, um zu den Sulfiden zu gelangen, bei dem Schmelzprozeß die sulfinsauren Salze zu nehmen, sondern man erhält dieselben Resultate beim Verschmelzen molekularer Mengen von Sulfinsäure und Base. Nach dem Hinsbergschen[3]) Verfahren tritt die Umsetzung von p-Toluolsulfinsäure zu Sulfiden und Sulfonsäure sogar mit den salzsauren Aminen ein. Aber in beiden Fällen ist eine intermediäre Bildung von sulfinsauren Aminen wohl denkbar. Es war nun von Interesse, das Verhalten eines Amins gegen Sulfinsäure zu prüfen, dessen Amidogruppe durch Einführung eines Radikals nicht mehr imstande ist, ohne weiteres Salze zu bilden.

Zu diesem Zwecke wurde das Acetanilid genommen, das bekanntlich erst bei 295° unzersetzt siedet und also bei dem Optimum 200°—220° der bisher ausgeführten Schmelzen an und für sich noch vollständig unverändert bleibt. Mischt man ungefähr gleiche Teile Acetanilid und Toluolsulfinsäure, so backt die Masse schon während des Mischens zusammen und wird weich. Beim Erwärmen beginnt das Ganze flüssig zu werden, bis es bei ca. 100° vollständig geschmolzen ist. Nachdem die Temperatur bis auf 120° gestiegen ist, treten Essigsäuredämpfe auf, die ihr Maximum mit 150° erreichen. Um 175° herum färbt sich die Schmelze und zwar ganz analog, wie bei Verwendung des sulfinsauren Salzes nimmt die Masse eine schöne, blaue Farbe an. Wenn die Temperatur von 200° überschritten wird, hört die Essigsäure- bezüglich Wasserentwicklung auf, bis bei 225° eine tiefere Zersetzung eintritt, die bei 240° in Verkohlung übergeht. Nach verschiedenen Vorversuchen

[1]) E. v. Meyer, A. Heiduschka u. E. Meyer, dies. Journ. [2] 68, 263.
[2]) A. Heiduschka, Dissertation, München 1907. [3]) Ber. 36, 114.

wurde nun der Schmelzprozeß auf folgende Weise mit größeren Mengen durchgeführt.

Je ein Molekül p-Toluolsulfinsäure und Acetanilid wurden möglichst gut gemischt und dann in einer Retorte im Metallbade innerhalb vier Stunden auf 200° erhitzt. Dabei destillierte, wie schon der Vorversuch zeigte, Essigsäure ab und zwar za. 30% (aus 50 g Sulfinsäure 15—20 g) Essigsäure von einem 80 proz. Gehalt an CH_3COOH (volumetrisch bestimmt). Außerdem sublimierte eine geringe Menge einer Substanz über, vom Schmelzp. 46°. Eine Schwefelbestimmung davon gab folgendes Resultat:

0,1094 g Substanz gaben 0,0749 g $BaSO_4$, das sind 9,42 % S.

In konzentrierter Schwefelsäure löste sich dieser Stoff in der Wärme mit schön grüner Farbe, die bei größerem Erhitzen in ein Rotblau umschlug. Die Kristalle, direkt im Reagensglas erwärmt, entwickelten einen Thiokresol ähnlichen Geruch. Weitere Reaktionen, bezüglich Bestimmungen ließen sich, der sehr geringen Ausbeute wegen, leider nicht machen.

Nachdem die Schmelze die Temperatur von 200° erreicht hatte, wurde in dem Zeitraum von einer halben Stunde die Temperatur noch auf 220° erhöht und dann das nahezu feste Endprodukt mit Wasser ausgekocht, bis die abfiltrierte Flüssigkeit nach dem Verdampfen fast keinen Rückstand hinterließ. Das Schmelzprodukt wurde nun mit 10 proz. Salz- bezüglich Schwefelsäure ausgezogen.

Aus den neutralen Lösungen kristallisierten beim Erkalten schöne, große, noch etwas gefärbte Nadeln aus. Nach mehrmaligem Umlösen aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle resultierten Kristalle vom Schmelzp. 240°. Sie verhielten sich ganz wie das p-toluolsulfonsaure Anilin und auch die Analyse rechtfertigte die Annahme vollständig, daß dieses Salz vorlag:

0,1055 g Substanz gaben 0,2285 g CO_2 und 0,0560 g H_2O.

	Berechnet für $C_{13}H_{15}SO_3N$:	Gefunden:
C	58,82	59,07 %
H	5,69	5,90 „ .

Aus der salzsauren und ebenso aus der schwefelsauren Auskochung schieden sich genau wie bei den analogen Lösungen der Schmelze des toluolsulfinsauren[1]) Anilins Kristalle aus, die sich wie die entsprechenden Thiotolylanilinsalze verhielten. Nach mehrmaligem Umlösen aus Alkohol zeigten sie die Schmelzp. 188,5° bezüglich 212°. Die daraus durch Versetzen der alkoholischen Lösung mit wäßrigem Ammoniak gewonnene freie Base hatte nach dem Umkristallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle den Schmelzp. 72°. Mit Benzaldehyd gab sie die charakteristischen, seidenglänzenden Kristallblätt-

[1]) Gmeiner, dies. Journ. [2] 63, 178.

chen vom Schmelzp. 99° und von der Zusammensetzung des Benzyliden-p-thio-p-tolylanilins.[1])

0,1309 g Substanz gaben 0,3799 g CO_2 und 0,0689 g H_2O.

	Berechnet für $C_{20}H_{17}SN$:	Gefunden:
C	79,15	79,15 %
H	5,65	5,85 „
N	4,63	4,60 „.

Nach diesem ganzen Verhalten der durch Säuren der Schmelze entzogenen Base war kein Zweifel mehr, daß tatsächlich das p-Thio-p-tolylanilin entstanden war.

Diese Resultate zeigen, daß also selbst eine Acetylgruppe eine Amidoverbindung nicht vor der Einwirkung der p-Toluolsulfinsäure bei höheren Temperaturen zu schützen vermag und daß sich Acetanilid bei 200° wie Anilin selbst mit p-Toluolsulfinsäure zu Sulfonsäure und Thiotolylanilin umsetzt.

Bei diesem Vorgange kann man nun kaum annehmen, daß die so leicht zersetzliche Toluolsulfinsäure imstande wäre, das immerhin schwer angreifbare Acetanilid in Anilin und Essigsäure zu zerlegen. Es läßt sich aber diese Reaktion auf folgende Weise erklären. Zuerst wirkt das Acetanilid als Katalysator auf die Sulfinsäure und es zersetzt sich ein Teil derselben in Toluoldisulfoxyd, Toluolsulfonsäure und Wasser, dadurch sind sofort die Bedingungen gegeben zur Verseifung des Acetanilids. Die Toluolsulfonsäure, die fast ebenso stark ist wie Schwefelsäure, kann nun mit Hilfe des Wassers das Acetanilid aufspalten, und wir erhalten toluolsulfonsaures Anilin und Essigsäure, letztere verdampft und das teilweise hydrolisierte, toluolsulfonsaure Anilin gibt mit noch nicht zersetzter Sulfinsäure Thiotolylanilin.

Ein Versuch zeigte, daß tatsächlich toluolsulfonsaures Anilin und Toluolsulfinsäure p-Thiotolylanilin bei Wasserbadtemperatur bilden. Genau wie bei dem nach Hinsberg mit Anilinchlorhydrat ausgeführten Verfahren wurde die Einwirkung des sulfonsauren Salzes auf die Sulfinsäure vorgenommen, nur wurde das Verhältnis der Toluolsulfinsäure zum toluolsulfonsaurem Anilin wie 1 zu 5,5 gewählt. Die Reaktion verlief wie dort, nach dreistündigem Erwärmen auf dem Wasserbade konnte dem sauren Gemisch mittels Äther Toluoldisulfoxyd entzogen werden, das durch seinen Schmelzp. 76° und durch sein Verhalten bei der Reduktion als solches erkannt wurde. Aus der von Anilin befreiten Flüssigkeit kristallisierte das Thiotolylanilin aus, das durch seinen Schmelzp. 72° und durch die Bildung des Benzyliden-p-thio-p-tolylanilins (Schmelzp. 99°) identifiziert wurde.

0,1998 g Substanz gaben 8,2 ccm N bei 720 mm und 13°.

	Berechnet für $C_{20}H_{17}SN$:	Gefunden:
N	4,63	4,59 %.

[1]) Dies. Journ. [2] 68, 263.

In bezug auf die Farbstoffbildung, die beim Erhitzen der sulfinsauren Amidoverbindungen eintritt, sei noch zum Schluß ergänzend erwähnt, daß auch Phenole und Naphtole mit Benzol und p-Toluolsulfinsäure bei Temperaturen von 150°—180° Farbstoffe geben, die sich hauptsächlich durch ihre leichtere Reduzierbarkeit und Löslichkeit in Alkalien von den Farbstoffen der Aminschmelzen unterscheiden; o- und p-Dioxybenzole machen eine Ausnahme, sie liefern meist keinen Farbstoff oder aber solche mit anderem Verhalten.

Einen besonders schönen karmoisinroten Farbstoff bildet (bei 225°) das Resorcin.

Über die Einwirkung von Zinkoxyd auf Tannin;

von

L. F. Iljin.

Vor Kurzem wurde von mir in diesem Journal über ein eigentümliches Produkt berichtet, das durch Einwirkung von Zinkstaub auf eine wäßrige Tanninlösung erhalten wird[1]). In Ergänzung zu den bereits mitgeteilten Tatsachen lasse ich weiteres Boobachtungsmaterial folgen.

Die weitere Erforschung der in der zitierten Arbeit beschriebenen Reaktion lehrte, daß der Verlauf derselben weit komplizierter ist, als es anfangs schien. Um der Frage näher zu treten, ob das beschriebene Reaktionsprodukt seine Entstehung dem während der Reaktion gebildeten Zinkoxyd, das dann mit Tannin reagierte, verdankt oder ein Umwandlungsprodukt des letzteren vorstellt, wurden von mir verschiedene Versuche ausgeführt, um die Einwirkung von Zinkoxyd auf Tannin unter verschiedenen Bedingungen zu studieren. Es sei vorausgeschickt, daß die bei diesen Versuchen erhaltenen Resultate die Voraussetzung, daß Zinkoxyd die Bildung des Körpers begünstigt, bestätigten.

Als bequemste Methode, das früher beschriebene Produkt zu gewinnen, das aber jetzt aus Tannin durch Zinkoxyd erhalten werden kann, erwies sich folgende Arbeitsweise: 100 g besten käuflichen Tannins der Firma Schering-Berlin, desselben Präparates, das mir zu den früheren Versuchen mit Zinkstaub diente, wurde in 1 Liter Wasser gelöst, mit 100 g Zinkoxyd versetzt und die Mischung vier Stunden lang lebhaft gekocht. Die heiße Mischung wurde filtriert, wobei ein schwach braungelb gefärbtes Filtrat erhalten wurde, das mit Eisenchlorid keine Färbung aufwies.

Letzteres hinterließ beim Verdampfen auf dem Wasserbade eine unbedeutende Menge eines bräunlichen Rückstandes,

[1]) Dies. Journ. [2] 80, 332 (1909).

der sich nur teilweise in Wasser löste. Der auf dem Filter gesammelte Rückstand wurde einmal mit Wasser gewaschen, im feuchten Zustande mit Schwefelsäure zerlegt und weiter der gleichen Behandlung unterworfen, wie in meiner früheren Mitteilung eingehend beschrieben wurde. Die Ätherlösung, nämlich diejenige Fraktion, welche aus Gallussäure bestand, lieferte 35 g Rückstand. Die mittlere sirupöse Schicht, die hier ebenfalls erhalten wurde, wurde auf die gleiche Weise, wie sie früher geschildert worden ist, in Essigäther gelöst und hierauf zweimal mit kleinen Mengen Wasser gewaschen. Die Essigätherlösung hinterließ ca. 32 g eines bräunlichgefärbten, äußerst voluminösen pulverförmigen Rückstandes. Dieses Reaktionsprodukt wies die gleichen Eigenschaften auf wie diejenigen, welche früher beschrieben worden waren. Zur Analyse diente ein Produkt, das aus der wäßrigen, heißen Lösung durch allmähliches Abkühlen auf Zimmertemperatur ausgeschieden und weiter aus Essigätherlösung durch Chloroform gefällt worden war.

Die bei 100° getrocknete Verbindung lieferte folgende Werte.

0,2162 g gaben bei der Verbrennung 0,4188 g CO_2 und 0,0682 g H_2O,

mithin	früher gefunden:
C = 52,83	C = 52,91 bis 53,07 %
H = 3,50	H = 3,51 bis 3,60 „.

Für das optische Drehungsvermögen wurden ebenfalls die gleichen Werte erhalten, wie sie für den durch Zinkstaub gewonnenen Körper bereits mitgeteilt worden waren. So lieferte eine Lösung des Reaktionsproduktes folgendes Resultat:

$t = 18{,}4°$, $l = 1$, $c = 1{,}0312$, $\alpha = +0{,}25$,

somit für $(a)_D = +24{,}2°$.

Früher ermittelter Wert für $(a)_D = +24{,}1°$.

Die Mutterlaugen, welche nach der Abscheidung des eben erwähnten Produktes erhalten worden waren, wurden vereinigt und auf dem Wasserbade auf ein kleines Volumen eingeengt; beim Erkalten schieden sich in äußerst geringer Menge weißlichgefärbte Flocken aus, die durch Filtrieren entfernt wurden. Die Flüssigkeit lieferte nach dem Eindampfen bis zur Sirupkonsistenz und Trocknen des Rückstandes im Vakuum über Schwefelsäure einen bräunlichgefärbten voluminösen Rückstand, der seinem Äußeren nach dem Tannin glich, sich in Wasser leicht löste, in konzentrierter wäßriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur nicht gelatinierte und überhaupt seinen Reaktionen nach in vieler Hinsicht Ähnlichkeit mit dem Tannin aufwies, in seinen Eigenschaften aber deutlich ausgeprägte Unterschiede zeigte. Derselbe Körper befand sich, aller Wahrscheinlichkeit nach, in den Mutterlaugen, welche bei der gleichen Reinigungsmethode der Reaktionsprodukte, aus Tannin durch Zinkstaub gebildet werden.

Diese Arbeit wird fortgesetzt.

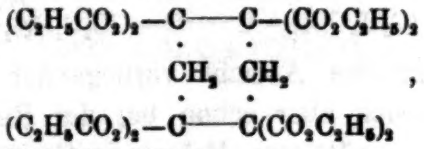
St. Petersburg, Oktober 1909.

Zur Bildung neuer Cykloverbindungen aus Dicarboxylglutaconsäureäthylester;

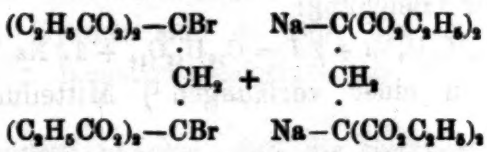
von

Max Guthzeit und **Erich Hartmann.**[1])

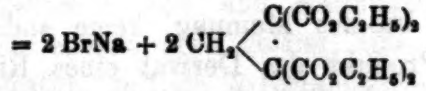
Von dem Gedanken ausgehend, die Synthese des Hexamethylen-1,1,2,2,4,4,5,5-octocarbonsäureesters



die nach dem Reaktionsschema:

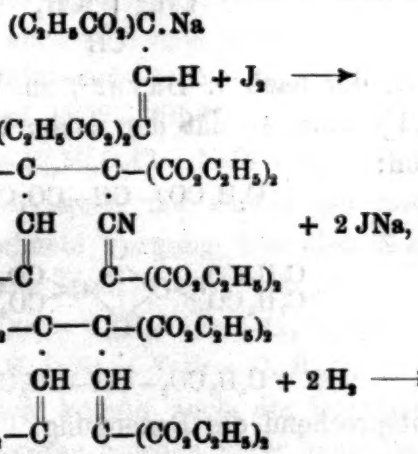


nicht[2]) gelungen war, sondern folgenden Verlauf genommen hatte:

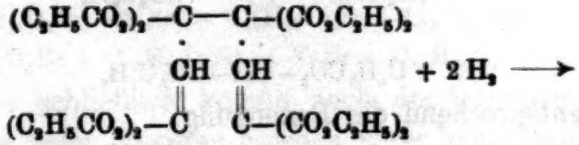


nun zu verwirklichen in der Durchführung von Umsetzungen, wie sie die nachstehenden Formelbilder veranschaulichen:

I

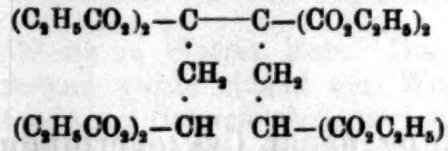


II



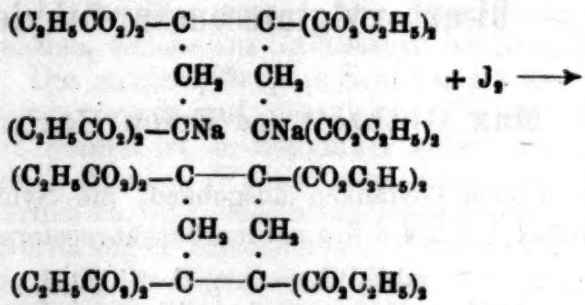
[1]) Inaug.-Dissert. 1908.

[2]) Guthzeit u. Lobeck, dies. Journ. [2] 77, 43 (1908).



und

III



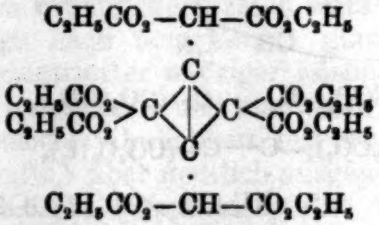
war die ursprüngliche Absicht vorliegender Arbeit. Wider Erwarten ergab sich aber schon bei der Reaktion sub I die Entstehung eines gesättigten Polymerisationsprodukts, einfach gebildet nach der Gleichung:

$$2\,C_{15}H_{21}O_3Na + 2\,J = C_{30}H_{42}O_{16} + 2\,J\,Na,$$

worüber schon in einer vorläufigen [1]) Mitteilung berichtet wurde.

Es handelte sich nun für uns um die Aufklärung dieses Vorganges und lassen die nachstehend beschriebenen Untersuchungen, nach unserer Meinung, keine andere Deutung zu, als in diesem Produkt das Derivat eines Ringkohlenwasserstoffes:

anzunehmen, der nach v. Bayer [2]) zu bezeichnen ist als: Bicyklo-[0,1,1]-butan, so daß der neuen Verbindung die folgende Konstitution:



und dementsprechend die Benennung:

---

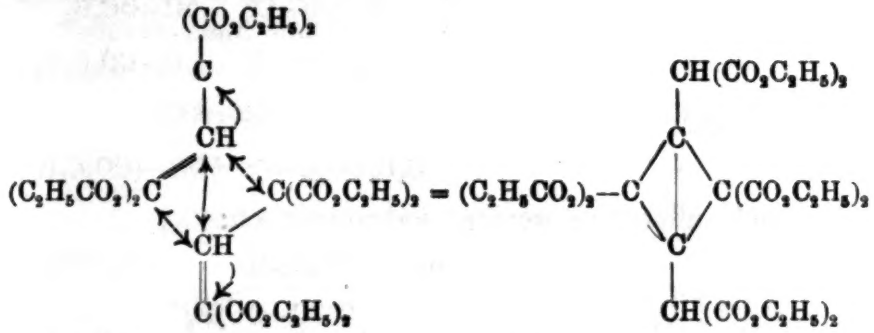
[1]) M. Guthzeit, Ber. 40, 4043 (1907).

[2]) Ber. 33, 3771 (1900).

Bicyklo-[0,1,1]butan-2,2,4,4-tetracarbonsäureäthylester-1,3-dimalonsäureäthylester

zukommen muß.

Man wird sich hiernach die Art der Anlagerung der beiden Esterreste, nach Herausnahme des Natriums als Jodnatrium, unter Wanderung der Wasserstoffatome, wie folgt, vorzustellen haben:



Welche Gründe sind es nun, die uns die Aufstellung gerade dieser Konstitutionsformel als berechtigt erscheinen lassen?

Wir fanden zunächst, daß die Synthese der neuen Verbindung vom Schmelzp. 86°, außer nach der schon erwähnten Reaktion [I] zwischen Jod und Natriumdicarboxylglutaconsäureester, auch ebenso glatt gelang, nur unter Anwendung höherer Temperatur, mittels α-Bromdicarboxylglutaconsäureester nach der empirischen Gleichung:

[II] $C_{15}H_{21}O_8Na + C_{15}H_{21}O_8Br = NaBr + C_{30}H_{42}O_{16}$.

[III] Sie konnte aber auch vollzogen werden durch Einwirkung von α-Chlordicarboxylglutaconsäureester, dann aber erst im geschlossenen Rohre bei 180°—200°:

$$C_{15}H_{21}O_8Na + C_{15}H_{21}O_8Cl = NaCl + C_{30}H_{42}O_{16}.$$

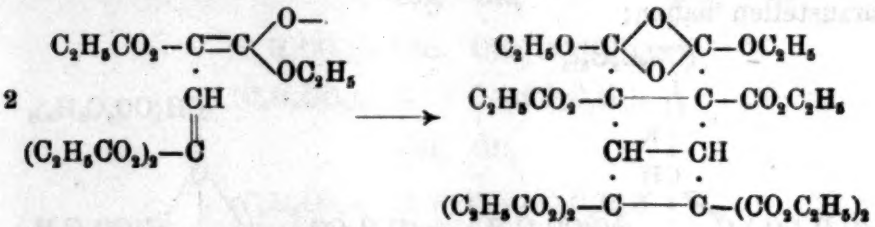
[IV] Weiter führte auch der durch die nachstehenden Gleichungen gekennzeichnete Vorgang, hier aber in zwei Phasen verlaufend, zum gleichen Ziel:

1. $2\,C_{15}H_{21}O_8Br + 2\,Na = C_{15}H_{21}O_8Br + C_{15}H_{21}O_8Na + BrNa$.
2. $C_{15}H_{21}O_8Br + C_{15}H_{21}O_8Na = NaBr + C_{30}H_{42}O_{16}$.

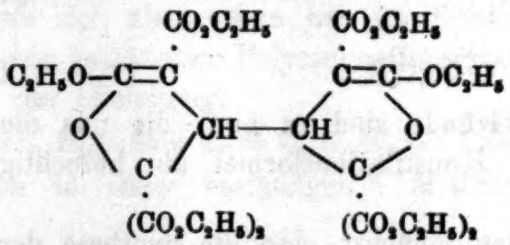
[V] Und schließlich konnte auch die Polymerisation bewirkt werden beim längeren Kochen einer benzolischen Lösung der Kupfer-Esterverbindung durch Herausnahme des Metalles mittels Schwefelpulver:

$$(C_{15}H_{21}O_5)_2Cu + S = CuS + C_{30}H_{42}O_{16}.$$

Beachtenswert erschien, daß die Synthese nicht direkt eintrat, wenn nach sub IV beide Reste im reinen Esterzustand (Natrium auf Bromester!) sich befanden, wonach es nicht ausgeschlossen war durch die Enolformen auch Strukturen der folgenden Art anzunehmen:



oder auch, allerdings weniger wahrscheinlich:



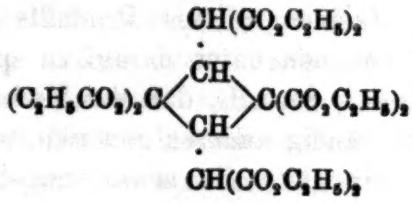
Bildungen dieser Konstitution konnten aber nicht entstanden sein, da mit wäßriger Natronlauge keine Aufspaltungserscheinungen bemerkbar waren.

Ebenso war keine Andeutung für vorhandene Ketogruppen zu finden, indem Hydroxylamin, Phenylhydrazin oder Semicarbazid wirkungslos blieben.

Von hervorragender Wichtigkeit war die Feststellung des Fehlens einer Kohlenstoffdoppelbindung, da weder Addition von Brom, noch Entfärbung einer alkalischen Permanganatlösung zu beobachten war und überdies die Verbindung beim Reduktionsversuch mittels Zinkstaub in eisessigsaurer Lösung ganz unverändert blieb.

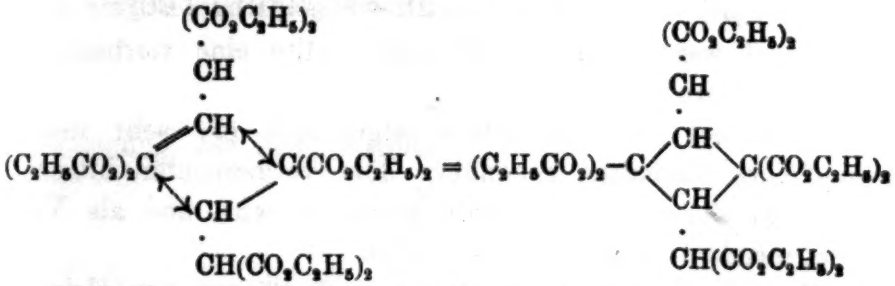
Bedeutungsvoll erschien uns nun eine Vergleichung der Eigenschaften dieses neuen Produktes mit denen von zwei polymeren Estern: $C_{30}H_{44}O_{16}$ (vom Schmelzp. 103° und 88°), die der Eine[1]) von uns als Bimerisationsprodukte des Dicarboxylglutaconsäureester aufgefunden hatte und für deren Cyklobutanformeln:

[1]) M. Guthzeit, Ber. 34, 675 (1901).

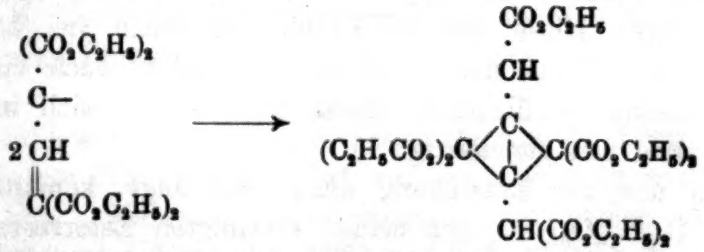


in einer vor kurzem veröffentlichten Abhandlung[1]) wir genügende Beweise glauben beigebracht zu haben.

Bedenkt man, daß hier die Entstehung nur nach folgendem Schema vor sich gegangen sein kann:



so hat, bei der hier sichtbar großen Neigung zur Vierringbildung, auch der Zusammenschluß der beiden Esterreste



zum Bicyklobutanring viel wahrscheinliches für sich.

Der Gedanke lag nahe, daß bei den fast gleichen Schmelzpunkten des polymeren Esters $C_{30}H_{44}O_{16}$ (Schmelzp. 88°) und des neuen synthetischen Esters $C_{30}H_{42}O_{16}$ (Schmelzp. 86°) ähnliche Reaktionserfolge sich ergeben würden.

Zuerst wurde mit Salzsäure hydrolysiert und hierbei ein kristallinisches Produkt vom Schmelzp. 152° und dem auffallend hohen Molekulargewicht 512—517 erhalten, dabei einen so geringen Metallgehalt der Salze ergebend, daß man den Schluß ziehen mußte, entweder sei die Hydrolyse sehr unvollständig verlaufen oder es seien Nebenreaktionen ein-

[1]) M. Guthzeit, A. Weiss u. W. Schäfer, dies. Journ. [2] 80, 393 (1909).

getreten. Die Aufklärung dieses Produkts gelang erst auf Umwegen — wir kommen unten darauf zu sprechen.

Konstatiert war jedenfalls, daß das Verhalten gegen Salzsäure hier ein vollständig anderes gewesen war, als bei dem Cyklobutanester, der glatt die erwarteten Säuren $C_{10}H_{12}O_8$ in isomeren Formen geliefert hatte.

Nun wurde ein Verseifungsversuch mit Kalilauge vorgenommen und jetzt konnte der glatte Verlauf der Hydrolyse im Sinne der Gleichung:

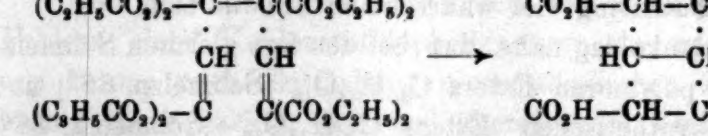
$$C_{30}H_{42}O_{16} + 8\,H_2O = C_{10}H_{10}O_8 + 8\,C_2H_5OH + 4\,CO_2$$

beobachtet werden. Dieses Produkt stellte eine vierbasische, amorphe Säure dar.

Auch bei dieser Reaktion zeigte sich ein sehr unterschiedliches Verhalten gegenüber dem vorgenannten bimeren Ester, da dieser durch Alkali gespalten wird und als Verseifungsprodukt Glutaconsäure liefert.

Beim Suchen in der Literatur nach Säuren von gleicher empirischer Zusammensetzung fanden sich zwei Säuren: die von Bayersche[1]) Hydropyromellithsäure und Hydroisopyromellithsäure. Diese letztere Verbindung hatte viel ähnliche Eigenschaften, wie unsere Säure, sie bildete auch eine unkristallinische, zerfließliche Masse und verhielt sich in ihren Salzen usw. fast gleichartig.

Da nun die Entstehung einer, wie folgt, konstituierten Säure ($C_{10}H_{10}O_8$) aus den beiden vereinigten Esterresten:



nicht undenkbar war, so wurde, als Hauptprüfung, die Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure angestellt, welche nach v. Bayer beim Erhitzen aus der Hydroisopyromellithsäure, $C_6H_6(CO_2H)_4$, drei Produkte: Trimesinsäure, Phtalsäureanhydrid und Benzoesäure geliefert hatte.

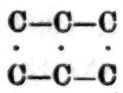
Während nun v. Bayer bis zum Siedepunkt der Schwefelsäure erhitzen konnte, trat mit unserer Säure bereits bei 100° vollständige Verkohlung ein.

---

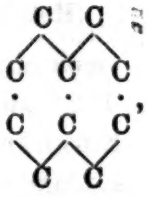
[1]) Ann. Chem. Suppl. VII, 1 (1870).

Ein weiteres Unterscheidungsmerkmal zwischen beiden fraglichen Säuren bildete auch der inzwischen dargestellte Methylester. Dieser ist nach v. Bayer bei der Hydroisopyromellithsäure eine in Nadeln kristallisierende Substanz (Schmelzpunkt 156°), dagegen bei unserer Säure ein nicht destillierbares Öl.

Wenn die beiden Säuren also auch nicht identisch sind, so ist durch diese Versuche nicht ausgeschlossen, daß doch ein Sechsringderivat mit Parabindung vorliegen könnte, da der dann vorhandene Doppelvierring



ganz analog, wie beim Naphtalin:



dessen Kohlenstoffskelett nicht als Zehn-, sondern als Sechsring wirkt, eine Zerstörung durch Schwefelsäure eventuell erleiden dürfte.

Von besonderem Interesse gestaltete sich der Einwirkungsversuch von Natriumäthylat auf den „synthetischen" Ester $C_{30}H_{42}O_{16}$. Während dieses Reagens die beiden isomeren Cyklobutanester (Schmelzp. 103° und 88°) (siehe a. a. O.) glatt aufspaltet im Sinne der Gleichung:

$$C_{30}H_{44}O_{16} + 2\,NaOC_2H_5 = 2\,C_{15}H_{21}O_8Na + 2\,C_2H_5OH,$$

greift es den obigen Ester zwar schnell an, bildet aber nur unter Gelbrotfärbung der alkoholischen Lösung eine Natriumverbindung, deren Isolierung schließlich auch gelang und die Zusammensetzung $C_{26}H_{30}O_{16}Na_4$ zeigte. Wurde nun angesäuert und ausgeäthert, so erhielt man eine neue Verbindung vom Schmelzp. 193°, deren Verbrennungen, Salzuntersuchungen und Molekulargewichtsbestimmungen die empirische Zusammensetzung $C_{26}H_{34}O_{16}$ (Mol.-Gew. = 606) und das Vorliegen einer Dicarbonsäure erkennen ließ: es waren also von den acht Estergruppen zwei verseift worden.

Bei der Veresterung dieser Estersäure erhielt man dem-

entsprechend den Ausgangskörper $C_{30}H_{42}N_{16}$ (Schmelzp. 86°) wieder zurück.

Nach diesem Erfolge durfte man den Rückschluß ziehen, daß die beiden leicht verseifbaren Estergruppen eine Sonderstellung im Bau der Verbindung einnehmen und sich vielleicht an einer Seitenkette des Ringskelettes befänden.

Als festgestellt durfte gelten, daß der Ester (Schmelzpunkt 86°) die Formel hatte:

$$C_6H_3(CO_2C_2H_5)_3 \text{ (Mol.-Gew. 658)}$$

die Dicarbonsäure, Schmelzp. 193°:

$$C_6H_3(CO_2C_2H_5)_2.(CO_2H)_2 \text{ (Mol.-Gew. 606)},$$

und das Alkali-Verseifungsprodukt:

$$C_6H_6(CO_2H)_4 \text{ (Mol.-Gew. 258)}.$$

Fraglich blieb jedoch noch die Formel des Säure-Verseifungsprodukts (Schmelzp. 152° und Mol.-Gew. 514).

Durch systematische Einwirkung der drei Reagentien $NaOC_2H_5$, HCl und KOH auf die drei Körper vom Schmelzpunkt 86°, 193° und 152° und auf das amorphe Kali-Verseifungsprodukt gelang es dann klarzulegen, wie es die untenstehende Tabelle veranschaulicht, daß in dem 152°-Produkt nur ein Zwischenglied der Verseifung, aber mit Kristallwassergehalt, vorliegt:

	$NaOC_2H_5$	HCl	KOH
Ester, Schmelzp. 86°	193° Säure	152° Säure	$C_{10}H_{10}O_8$
Dicarbonsäure, Schmelzp. 193°	unverändert	152° Säure	$C_{10}H_{10}O_8$
Säure, Schmelzp. 152°	unverändert	unverändert	$C_{10}H_{10}O_8$
Amorphe Säure, $C_{10}H_{10}O_8$	unverändert	unverändert	unverändert

Die Widersprüche, welche anfänglich bei der Berechnung der empirischen Formel des 152°-Körpers aus den Werten der freien Säure und ihrer Salze aufgetreten waren, lösten sich, indem die Untersuchung schließlich ergab, daß die kristallisierende Verbindung im lufttrocknen Zustand im Vakuum über Schwefelsäure verwitterte bis zu einem Gewichtsverlust von 7,10%. Sie gab, in diesem Zustande im Thermostaten bis ca. 100° erhitzt, keine Gewichtsverminderung mehr, bei

höherer Temperatur trat aber unter Bräunung zunehmende Zersetzung ein.

Nach Erkennung dieser Verhältnisse stimmten alle Analysenwerte gut für die Formeln:

$C_{20}H_{26}O_{12}$ + 3 aq. (lufttrocken)

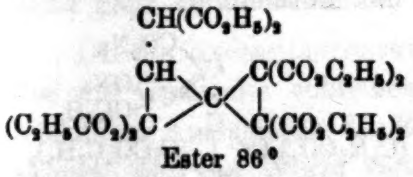
und $C_{20}H_{26}O_{12}$ + 1 aq. (exsikkatortrocken).

Außerdem erwies sich die Verbindung als eine Dicarbonsäure und bei der Veresterung mittels Alkohol und Salzsäure wurde nun die Aufnahme von zwei C_2H_4-Gruppen im wasserfreien Zustande: also die Bildung des Esters: $C_{24}H_{34}O_{12}$ (Schmelzp. 71°) klargestellt.

Die erhaltenen Stoffe bildeten also nun folgende Reihe:

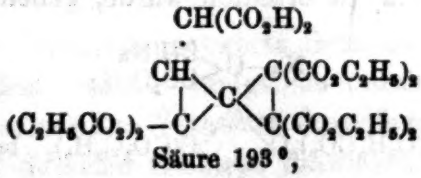
Ester, Schmelzp. 86°,	$C_6H_2(CO_2C_2H_5)_6$	$C_{30}H_{42}O_{18}$
Hexaesterdicarbonsäure, Schmelzp. 190°,	$C_6H_3(CO_2C_2H_5)_5(CO_2H)_2$	$C_{28}H_{34}O_{16}$
Tetraesterdicarbonsäure, Schmelzp. 152°,	$C_6H_4(CO_2C_2H_5)_4(CO_2H)_2$	$C_{20}H_{26}O_{12}$
	„ „ „ + 1 aq.	$C_{20}H_{28}O_{13}$
	„ „ „ + 3 aq.	$C_{26}H_{32}O_{15}$
Tetracarbonsäure (amorph)	$C_6H_6(CO_2H)_6$	$C_{10}H_{10}O_8$

Mit Aufstellen dieser Reihe wurde die Annahme einer Spirocyklanformel[1]), an die auch zu denken war,



Ester 86°

und



Säure 193°,

gegen deren Vorliegen aber schon ihre Ringbeständigkeit sprach, die nach Fecht (a. a. O.) erst vom Fünfring an auftreten soll, ganz hinfällig, denn es hatte sich ja gezeigt, daß die acht Estergruppen nicht zwei, sondern drei verschiedene Gruppen bildeten.

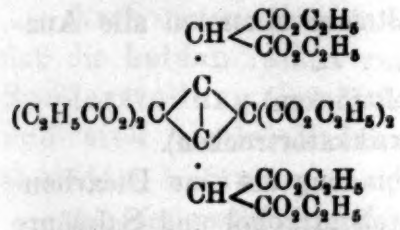
Von allen in Erwägung gezogenen Möglichkeiten schien uns nun die folgende die größte Wahrscheinlichkeit zu haben:

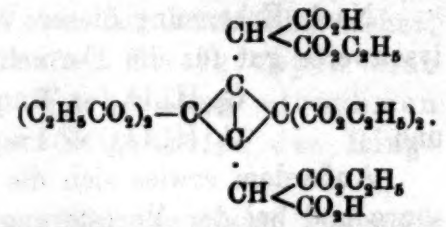
Nicht eine, sondern zwei Malonsäureketten sind zugegen, wobei dann für den Ring vier Kohlenstoffatome mit vier daran befindlichen Estergruppen übrig bleiben, eine Auffassung, der die folgenden Strukturen Rechnung tragen:

---

[1]) Fecht, Ber. 40, 3883 (1907) und Bauer u. Obermiller, Ber. 37, 2113 (1904).

für den Oktoester Schmelzp. 86° und für Hexaesterdicarbonsäure Schmelzp. 193°

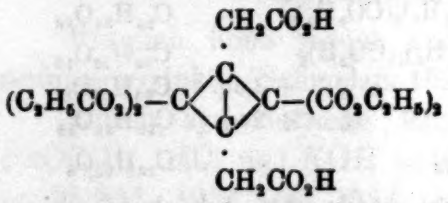


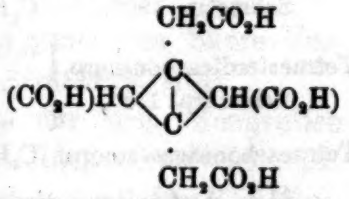


Auf die Gründe für die Abwesenheit doppelter Kohlenstoffbindungen ist schon oben hingewiesen worden und im experimentellen Teil siehe auch das optische Verhalten!

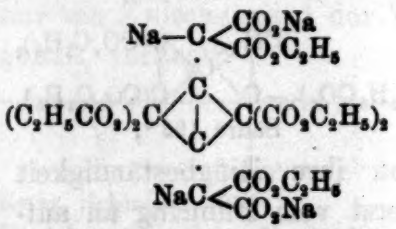
Ferner ergeben sich die weiteren Konstitutionen

für die Tetraesterdicarbonsäure, Schmelzp. 152° und für die amorphe Tetracarbonsäure

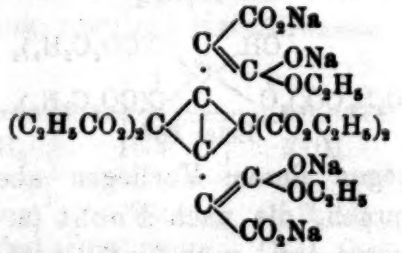




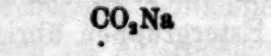
Der roten Natriumverbindung, welche mittels Natriumäthylat erhalten wurde, geben wir das Formelbild:



bzw.:



und suchen ihre Begründung darin, daß bei der nie ganz auszuschließenden Feuchtigkeit eine partielle Verseifung stets stattfindet, wie sie beispielsweise bei der von Bischoff[1]) und Bach versuchten Isolierung eines Dinatriummalonsäureesters nie vermieden werden konnte, sondern bei rasch eintretender Verseifung auch hier zu einer Verbindung:



führte.

---

[1]) Ber. 17, 2781 (1884).

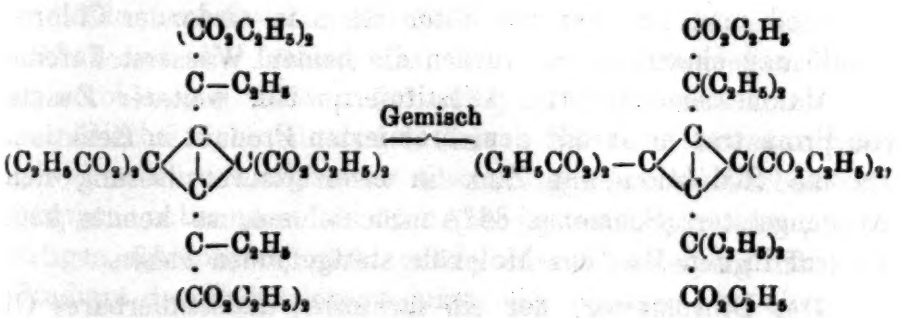
Selbst angestellte Versuche mit Malonester und Natriumäthylat ließen bestätigend erkennen, daß nach fünf Minuten bereits eine geringe, nach zehn Minuten eine sehr weitgehende Verseifung eingetreten war.

Ein weiterer Beweis für das Vorhandensein von zwei Malonsäureesterketten wurde in der Bildung von Alkylverbindungen erbracht.

Da die Natriumesterverbindung nicht unverseift zu erhalten war, wurde Zink und Jodäthyl angewendet, durch deren Einwirkung Hofmann[1]) und Daimler[2]) den Malonsäureester alkyliert hatten.

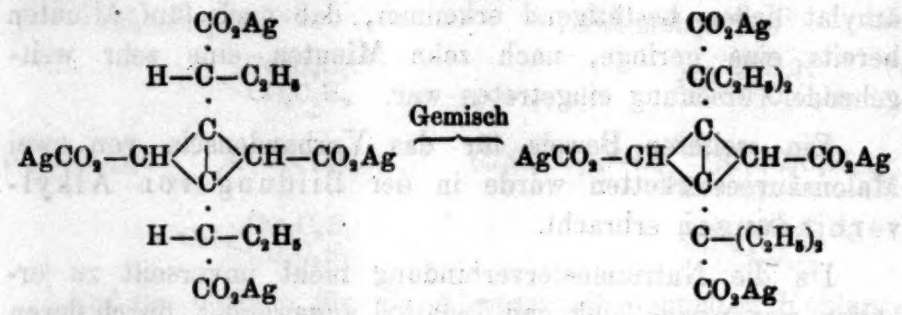
Im vorliegenden Falle ließen sich einheitliche Produkte jedoch nicht fassen; die Verbrennungswerte schwankten, je nach Länge der Einwirkungszeit, hindeutend auf den Eintritt von einem und zwei Alkylen, ja schließlich wuchs der Kohlenstoffgehalt noch darüber hinaus, als wenn noch mehr Alkyle aufgenommen wären. Diese Erscheinung fand aber ihre Erklärung, als man bei vorgelegtem Barytwasser Kohlensäureabspaltung beobachten konnte. Also war anscheinend auch hier eine Verseifung der beiden leicht angreifbaren Gruppen nicht ganz zu vermeiden.

Da die undestillierbaren Öle Verbrennungswerte lieferten, die auf Gemische schließen ließen, wurde wenigstens durch Verseifen, Analysieren des Silbersalzes und Verestern desselben gezeigt, daß die Werte stets auf dasselbe Gemisch hinwiesen, also proportional zwischen den beiden Werten der einzelnen Substanzen lagen:

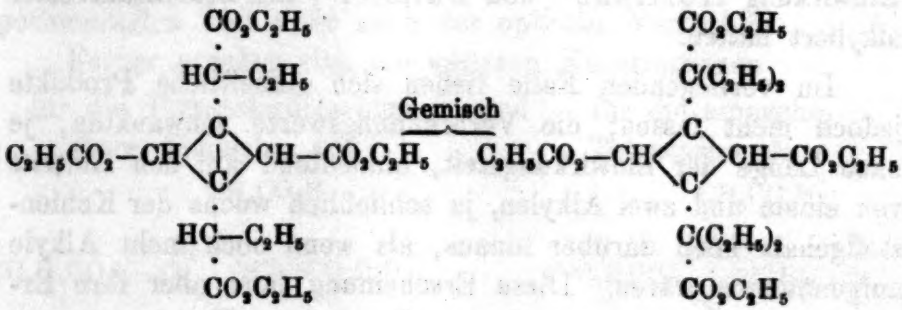


[1]) Ann. Chem. 201, 73 (1880).
[2]) Ann. Chem. 249, 173 (1888).

weiter:



und daraus:



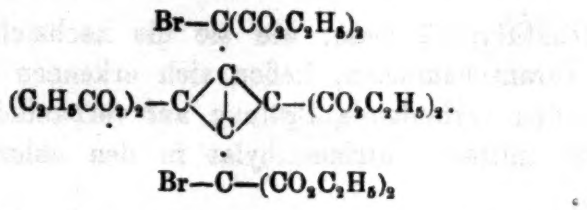
In Übereinstimmung mit der dem 86°-Ester beigelegten Konstitution, als bimaloniertes Bicyklobutanderivat stand nun weiter sein Verhalten gegen Brom und Chlor.

Von Interesse war dabei, daß auch eine gewisse Analogie zwischen den unter gleichen Versuchsbedingungen erhaltenen Produkten des oben genannten Esters mit dem Cyklobutanesterderivat[1]) (Schmelzpunkt 103°), entsprechend auch dessen Gruppengehalt von zwei Malonsäureesterresten, vorhanden ist.

Ließ man auf den 86°-Ester Brom in siedender Chloroformlösung einwirken, so wurden die beiden Wasserstoffatome der Malonesterseitenketten substituiert. Ein weiterer Zusatz von Brom trat nicht mit dem bromierten Produkt in Reaktion. Da die Reduktion mit Zink in eisessigsaurer Lösung den Ausgangsester (Schmelzp. 86°) zurückbildete, so konnte kein Eingriff in den Bau des Moleküls stattgefunden haben.

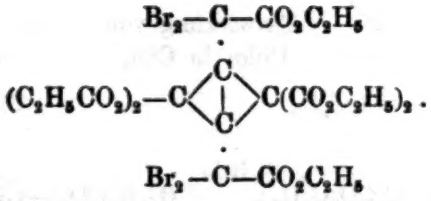
Der Dibromester, der ein farbloses, undestillierbares Öl vorstellt, muß also folgende Konstitution haben:

[1]) Guthzeit, Weiss u. Schäfer, dies. Journ. [2] 80, 393 (1909).

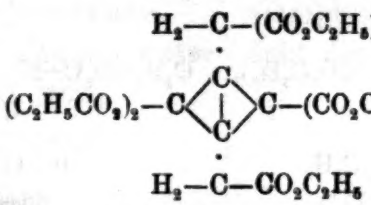


Bei der Einwirkung von Brom auf die eisessigsaure Lösung des 86°-Esters fand im Sonnenlicht ein tiefgehender Eingriff statt: nicht nur die beiden Wasserstoffatome wurden ersetzt, sondern es wurde auch, unter Abspaltung von zwei Carboxäthylgruppen, ein Tetrabromester gebildet.

Diesem Ester muß die nachstehende Struktur zugeschrieben werden:



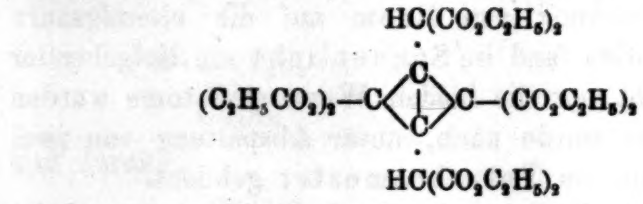
Entbromte man diesen Ester mit Zinkstaub in eisessigsaurer Lösung, so erhielt man denselben Hexaester, Schmelzp. 71°, der auch bei der Veresterung der oben erwähnten, bei 152° schmelzenden Tetraesterdicarbonsäure erhalten wurde und der demnach konstituiert ist:



Ein unerwartetes Ergebnis lieferte die Einwirkung von Chlor auf die Lösung des 86°-Esters in siedendem Tetrachlorkohlenstoff (Siedep. 76°—77°).

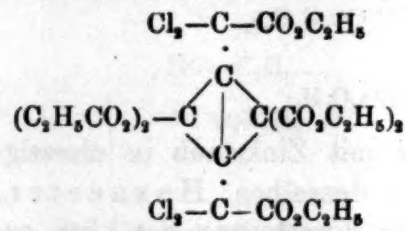
Hierbei konnten zwei isomere Tetrachlorester nachgewiesen werden, die unter Abspaltung von zwei Carboxäthylgruppen entstanden waren. Aus dem äußerst zähen, harzartigen, farblosen Produkt gelang diese Feststellung durch das Studium der Reduktionsprodukte, die einerseits zu einem bei 71° schmelzenden Ester und andrerseits zu einem leicht flüssigen Ester führten. Als Grund dieser Isomeriebildung wurde bald der Belichtungseinfluß bei der Chlorierung erkannt und

die Strukturverhältnisse, wie sie die nachstehenden Formelbilder veranschaulichen, ließen sich erkennen durch die ganz verschieden verlaufende Prüfung auf vorhandene Malonsäuregruppen mittels Natriumäthylat in den chlorfreien Endprodukten.

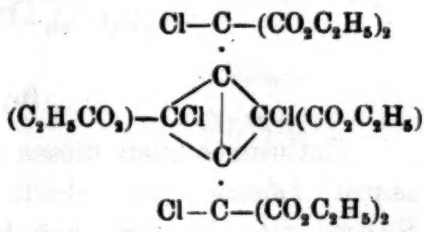


Einwirkung von Chlor in CCl_4:

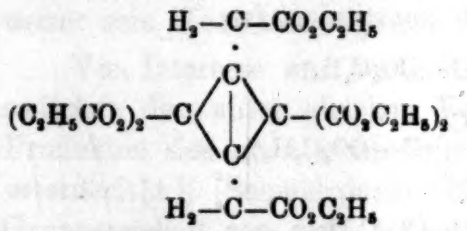
im direkten Sonnenlicht



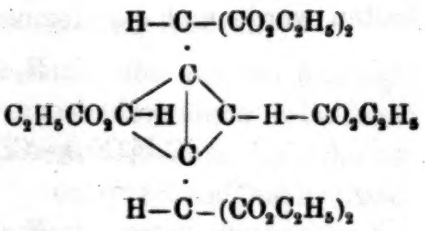
im Dunkeln



und weiter nach Entchlorung:



fest (Schmelzp. 71°)



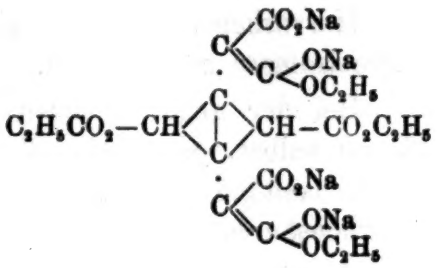
flüssig.

Bei Einwirkung

I. von Natriumäthylat in alkoholischer oder ätherischer Lösung:

gar keine Einwirkung bemerkbar!

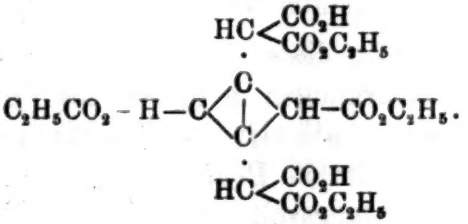
intensive Gelbfärbung der Lösung und Isolierung einer gelben Natriumverbindung, der die folgende Formel zugeschrieben werden muß:



II. Beim Ansäuern und Ausäthern:

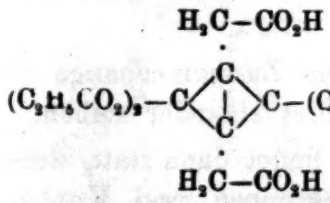
Unveränderter Ester zurückerhalten.

Gewinnung einer gleichfalls flüssigen Dicarbonsäure, deren vollständig analysiertes Silbersalz auf die folgende Formel hindeutet:

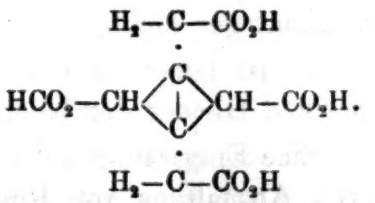


III. Hydrolyse mit Salzsäure:

Entstehung der 152°-Esterdicarbonsäure, die nur äußerst langsam weiter verändert wird.



schon in kurzer Zeit zum amorphen Endverseifungsprodukt der Tetracarbonsäure führend:



Erinnert mag daran werden, daß bezüglich der Chlorierung eine gewisse Analogie mit dem Verhalten des Toluols[1]) festzustellen ist, indem im Sonnenlicht die Chlorierung in der Seitenkette und im Dunkeln im Kern, im vorliegenden Falle jedesmal unter Ersatz von abgespaltenen Carboxäthylgruppen, stattgefunden hatte.

---

[1]) Julian Schramm, Ber. 18, 607, 1272 (1885) u. 19, 212 (1886).

Hervorhebenswert ist noch, daß es bisher nicht gelang, Stereoisomere zu gewinnen.

Bei der angenommenen Konstitution des achtbasischen Esters selbst, als eines Bicyklobutanderivates, ist ja diese Möglichkeit an sich ausgeschlossen und ebenso bei den Esterdicarbonsäuren mit den halb hydrolysierten Malonsäureesterresten, sowie auch mit den daraus entstehenden Essigsäuregruppen, dagegen könnten natürlich bei den Produkten, in denen die vier am Kern befindlichen Carboxäthylgruppen Veränderungen erlitten haben, Vertreter der Cis-Trans-Isomerie leicht sich finden.

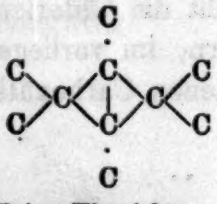
Folgende schematische Darstellung wird am leichtesten einen Überblick über den genetischen Zusammenhang der dargestellten Verbindungen gewähren.

Zu dieser Übersichtstabelle seien noch einige erklärende Bemerkungen in betreff des Verhaltens der einzelnen Stoffe gegen alkalische Permanganatlösung gemacht, da sie auch für die Beurteilung der aufgestellten Strukturverhältnisse bedeutungsvoll erscheinen.

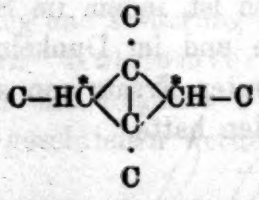
Man sieht, daß zwei verschiedene Reihen existieren, von denen die eine absolut keine Einwirkung auf Permanganat zeigt, die andere momentane hervorruft. Am auffälligsten war diese Erscheinung bei den beiden isomeren Hexaestern, die aus den im Kern- und in der Seitenkette substituierten Chlorprodukten erhalten wurden; der 71°-Ester verändert Permanganat gar nicht, der flüssige Ester sofort.

Es ist leicht zu sehen, in welchem Zusammenhange die einzelnen Glieder der beiden Reihen unter einander stehen:

Eine Einwirkung auf Permanganat findet dann statt, wenn durch Abspaltung von Ringcarboxäthylgruppen zwei Kohlenstoffatome des Ringes in „tertiäre Kohlenstoffatome“ übergehen.



Keine Einwirkung.

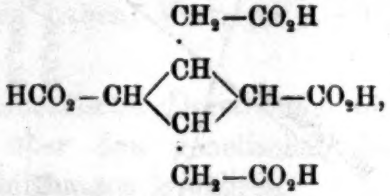


Sofortige Einwirkung.

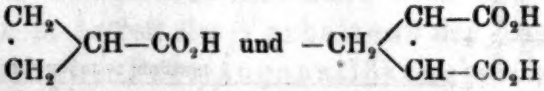
Bemerkung: Die von der 193°-Hexaestercarbonsäure zum 71°-Ester führende punktierte Linie soll andeuten, daß die Umwandlung — im Sinne des Pfeiles — durch Kohlensäureabspaltung wohl versucht wurde, aber bei dem hohen Schmelzpunkt der Verbindung wegen gleichzeitig eintretender tieferer Zersetzungen nicht gelang

Bestimmte Oxydationsprodukte konnten nicht isoliert werden. Da nun bekanntlich gerade das tertiär gebundene Kohlenstoffatom einer Carbonsäure leicht zu einer Oxysäure oxydiert wird (Buttersäure und Isobuttersäure), so wurde untersucht, ob die Oxydation bei der Bildung einer α-Oxysäure stehen blieb. Der Permanganatverbrauch sprach aber in allen Fällen für eine viel weiter gehende Oxydation.

Hinweisenswert ist, daß die vom Cyklobutan derivierenden sog. Biglutaconsäuren[1]), Isomere der Formel:



ebenso auch die Trimethylensäuren:

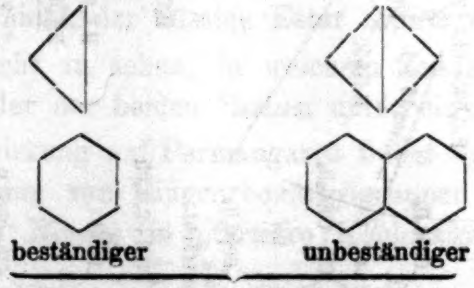


durch Permanganat nicht verändert werden.

Über die Oxydierbarkeit des Bicyklobutanringes ist nach den bisherigen geringen Kenntnissen kaum etwas auszusagen.

Es ist aber durchaus nicht unwahrscheinlich, wenn man eine leichtere Oxydierbarkeit im Gegensatz zum Trimethylen- und Tetramethylenringe annimmt, da man beim Benzol und Naphtalin einer analogen Erscheinung begegnet.

Es entsprächen sich also:



gegen Oxydation.

Schließlich schien es noch von einem gewissen Interesse zu sehen, welchen Einfluß die angenommene Parabindung auf die Molekularrefraktion des Esters haben würde.

---

[1]) Guthzeit, Weiss u. Schäfer, dies Journ. [2] 80, 393 (1909).

Ein einfacher Tetramethylenring würde bei dem 71°-Ester den Wert 118,606 ergeben haben, ein Tetramethylenring mit einer Äthylenbindung 120,307.

Gefunden wurde 120,213. (Differenz 1,607 und 0,094).

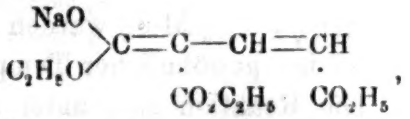
Da keine ähnlichen Ringe mit Parabindung untersucht waren, konnte aus dieser Ablesung durchaus nicht zwischen

oder

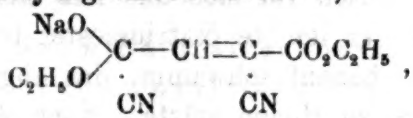
entschieden werden.

Der Zukunft muß es vorbehalten bleiben, vielleicht durch Oxydationsversuche — die bisher mittels Salpetersäure angestellten hatten nicht den gewünschten Erfolg — einen genaueren Einblick durch Isolierung von Spaltprodukten in die Konstitution des Ringes zu gewinnen.

Erwähnt sei noch, daß synthetische Versuche mit Natriumisaconitsäureester,



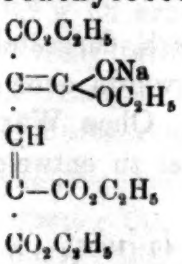
und mit Natriumdicyanglutaconsäureester,



ein durchaus anderes Verhalten, als Natriumdicarboxylglutaconsäureester gegen Jod zeigten: der erstere bildete ein sehr unbeständiges Jodprodukt und der Dicyanglutaconsäureester trat mit Jod überhaupt nicht in Reaktion.

Experimenteller Teil.

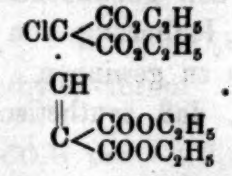
1. Zur Darstellung des Natriumdicarboxylglutaconsäureäthylesters,



Unter Beobachtung der Vorsichtsmaßregeln, das Natriumäthylat vor Zugabe des Malonsäureesters vollständig abkühlen zu lassen und nach Zusatz des Esters die Reaktion rasch zu Ende zu führen, wurde bei dem Verfahren, wie es Coutelle[1]) ausgearbeitet hat, auch die von ihm angegebene Ausbeute von ca. 44 % an doppelt umkristallisierter Natriumverbindung erreicht, d. h. aus 29 g Natrium, gelöst in 625 g Alkohol (absol.), 100 g Malonester und 45 g Chloroform gewonnen ca. 49 g.

A. Die Halogenester.

2. a) Darstellung des α-Chlordicarboxylglutaconsäureäthylesters,



3,5 g Natriumester (= $^1/_{100}$ Mol.) wurden in 70 ccm Chloroform fein verteilt und bei gewöhnlicher Temperatur ein Chlorstrom eingeleitet. Die Reaktion ging unter geringer Wärmeentwicklung sehr rasch vor sich und ließ sich äußerlich leicht kontrollieren, da der leichte Natriumester im Chloroform umherwirbelte und obenauf schwamm, das abgeschiedene Chlornatrium aber sich zu Boden setzte. Nach Abfiltrieren wurde das absorbierte Chlor auf dem Wasserbade verjagt und die letzten Anteile des Lösungsmittels im Vakuumexsikkator entfernt. Ausbeute 3,6 g (quantitativ).

Eigenschaften: Der Chlorester stellt ein völlig farbloses leichtflüssiges, fast geruchloses Öl dar, das sich auch im Vakuum nicht destillieren läßt. Mit Eisenchlorid gibt er keine Färbung; Natriumthiosulfatlösung regeneriert nach einigen Stunden den gelben Natriumester unter Bildung von Tetrathionsäure.

In 3,3 g freien, frisch dargestellten Dicarboxylglutaconsäureester (= $^1/_{100}$ Mol.) wurde ohne Anwendung von Lösungsmittel Chlor eingeleitet. Ohne Wärmezufuhr begannen nach einiger Zeit Salzsäurenebel zu entweichen; der Ester erwärmte

---

[1]) Dies. Journ. [2] 73, 49 (1906).

sich auf 45°. Es wurde so lange Chlor eingeleitet, bis die Flüssigkeit sich durch Absorption überschüssigen Chlors hellgrün färbte. Der entstandene Chlorester wurde wie der aus der Natriumverbindung dargestellte gereinigt und erwies sich mit demselben identisch. Ausbeute 3,6 g.

Analysenergebnisse:

0,8569 g Substanz gaben 0,3384 g AgCl = 0,0837 g Cl.
0,7268 g Substanz gaben 0,2860 g AgCl = 0,0707 g Cl.
0,2132 g Substanz gaben 0,3869 g CO_2 und 0,1134 g H_2O.
0,2255 g Substanz gaben 0,4085 g CO_2 und 0,1183 g H_2O.

	Berechnet für $C_{15}H_{21}O_8Cl$:	Gefunden:	
C	49,37	49,52	49,41 %
H	5,80	5,91	5,86 „
Cl	9,72	9,76	9,73 „.

Das Molekulargewicht wurde nach der Methode der Siedepunktserhöhung in Benzol bestimmt.

Lösungsmitel	Substanz	$\varkappa$	Δ	M	
15,51 g	0,4530 g	26,7	0,195°	399	Theorie
16,69 g	0,5965 g	26,7	0,239°	400	364

$$M = 100 \frac{\varkappa \cdot \delta}{L \cdot \Delta}.$$

2. b) Reduktion des α-Chlordicarboxylglutaconsäureäthylesters zu Dicarboxylglutarsäureäthylester,

$$\begin{array}{l} ClC{<}^{COOC_2H_5}_{COOC_2H_5} \\ \cdot \\ CH \\ \cdot \\ C{<}^{COOC_2H_5}_{COOC_2H_5} \end{array} + 4H = \begin{array}{l} HC{<}^{COOC_2H_5}_{COOC_2H_5} \\ \cdot \\ CH_2 \\ \cdot \\ HC{<}^{COOC_2H_5}_{COOC_2H_5} \end{array} + HCl.$$

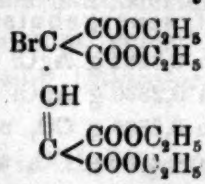
4 g Chlorester wurden in 80 ccm Eisessig gelöst und unter portionsweiser Zugabe von Zinkstaub 12 Stunden lang erhitzt. Da sich beim Verdünnen mit Wasser das Öl nicht gut abschied, wurde mit Natriumcarbonat neutralisiert und ausgeäthert. Es wurden 3,2 g Öl erhalten, das unter 12 mm Quecksilberdruck bei 192° völlig farblos überdestillierte. Mit $FeCl_3$ keine Färbung. Die Analyse bestätigte das Vorliegen des erwarteten Dicarboxylglutarsäureesters.

Analysenergebnisse:

0,1820 g Substanz gaben 0,3619 g CO_2 und 0,1169 g H_2O.
0,2125 g Substanz gaben 0,4214 g CO_2 und 0,1415 g H_2O.

	Berechnet für $C_{13}H_{24}O_8$:	Gefunden:	
C	54,18	54,23	54,09 %
H	7,23	7,12	7,40 „ .

3. a) Zur Darstellung des α-Bromdicarboxylglutaconsäureäthylesters,



7 g Natriumdicarboxylglutaconsäureester ($^2/_{100}$ Mol.) wurden in Chloroform fein verteilt, auf 0° abgekühlt und tropfenweise Brom zugesetzt. Es trat momentan Entfärbung unter Bildung von Natriumbromid ein, bis der Bromverbrauch 2 Br auf 1 Mol. Ester entsprach (3,2 g). Das überschüssige Brom wurde durch Zusatz einer geringen Menge Natriumesters beseitigt. Nach Abfiltrieren und Abdunsten des Chloroforms wurden 8 g (Ausbeute quantitativ) α-Bromdicarboxylglutaconsäureäthylester erhalten. Bromeinwirkungen bei — 16° und bei + 20° führten zu dem gleichen Produkte.

Aus dem freien Ester hatte bereits Schäfer[1]) ein Monobromprodukt dargestellt, indem er in siedendem Chloroform bei zerstreutem Tageslichte Brom einwirken ließ. Dieser Versuch wurde nachgeprüft, und es konnte die Bildung des Monobromproduktes, das mit dem aus Natriumester dargestellten identisch ist, bestätigt werden.

Eigenschaften: Der α-Bromdicarboxylglutaconsäureäthylester ist nicht destillierbar; bei längerem Stehen beginnt er sich unter Bromabgabe langsam zu bräunen. Mit Eisenchlorid gibt er keine Färbung. Mit Natriumthiosulfatlösung geschüttelt, regeneriert er fast momentan den Natriumdicarboxylglutaconsäureäthylester.

Analysenergebnisse:

0,2230 g Substanz gaben 0,3606 g CO_2 und 0,1059 g H_2O.
0,2145 g Substanz gaben 0,3451 g CO_2 und 0,1025 g H_2O.
0,4852 g Substanz gaben 0,2212 g AgBr = 0,0941 g Br.
0,3998 g Substanz gaben 0,1830 g AgBr = 0,0779 g Br.

---

[1]) Inaug.-Diss., Leipzig 1807.

	Berechnet für $C_{15}O_{21}O_8Br$:	Gefunden:	
C	43,97	44,09	43,88 %
H	5,17	5,29	5,34 „
Br	19,57	19,42	19,48 „.

Das Molekulargewicht wurde nach der Methode der Siedepunktserhöhung in Benzol bestimmt.

Lösungsmittel	Substanz	$\varkappa$	Δ	M
19,36 g	0,5688 g	26,7	0,182°	431
22,31 g	0,6942 g	26,7	0,195°	426
			Theorie:	409

$$M = 100 \cdot \frac{\varkappa \cdot \delta}{\Delta \cdot L}.$$

3. b) Reduktion des α-Bromdicarboxylglutaconsäureäthylesters zu Dicarboxylglutarsäureäthylester.

Der Bromester wurde genau wie der Chlorester mit Zink in essigsaurer Lösung reduziert. Das erhaltene Öl destilliert bei 12 mm Quecksilberhöhe bei 195° über. Mit ätherischer Eisenchloridlösung keine Färbung.

Analysenwerte:

0,1912 g Substanz gaben 0,3805 g CO_2 und 0,1255 g H_2O.

	Berechnet für $C_{15}H_{24}O_8$:	Gefunden:
C	54,18	54,29 %
H	7,23	7,35 „.

4. Darstellung des α,β-Dibromdicarboxylglutarsäureäthylesters.

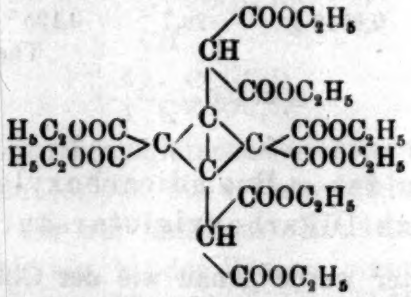
3,3 g ($^1/_{100}$ Mol.) frisch dargestellter freier Ester wurden in ca. 100 ccm Chloroform gelöst und 1,6 g Brom hinzugefügt (2 Br auf 1 Mol. Ester). Unter steter Eiswasserkühlung wurde das Reaktionsgemisch intensivem, direkten Sonnenlichte ausgesetzt und zwar, um große Belichtungsfläche zu haben, in Einschmelzröhren, die einen halbseitigen Belag von Zinnfolie hatten. Nach ca. 12 Stunden war die Farbe in ein helles Gelb umgeschlagen. Nach Beseitigen des Bromüberschusses wurde das Chloroform im trocknen Luftstrom abgeblasen.

Eigenschaften: Das dickliche farblose Öl war nicht destillierbar. Es spaltete langsam, aber stetig Bromwasserstoff ab, bis die Umwandlung in den α-Bromdicarboxylglutaconsäureester vollständig war. Die einzelnen Bromwerte waren folgende:

Berechnet für $C_{15}H_{22}O_8Br_2$: Br = 32,64.

Gefunden: nach 1 Tag 28,54 % Br
„ 3 Tagen 24,68 „ Br
„ 10 „ 22,71 „ Br
„ 28 „ 19,62 „ Br } 19,59 % Br = α-Monobromester.
„ 36 „ 19,67 „ Br }

B. Synthesen des 86°-Esters.



Bicyklo(0,1,1)butan-2,2,4,4-tetracarbonsäureester-1,3-dimalonsäureester.[1])

5. Die Einwirkung von Jod auf den Natriumdicarboxylglutaconsäureäthylester.

8,8 g Natriumdicarboxylglutaconsäureäthylester (= $^1/_{40}$ Mol.) wurden in 100 ccm Benzol fein verteilt und 3,18 g Jod (= $^1/_{40}$ Mol.) hinzugefügt. Um das leicht eintretende Zusammenbacken des Reaktionsgemisches zu verhüten, wurde während des zehnstündigen Erhitzens kräftig gerührt. Nach dieser Zeit war noch keine Entfärbung eingetreten. Um zu prüfen, ob überhaupt eine Reaktion stattgefunden hatte, wurde das Reaktionsgemisch wiederholt mit Wasser ausgezogen. Die durch Jod gefärbte wäßrige Lösung wurde durch Schütteln mit Schwefelkohlenstoff entfärbt und sodann mit Chlorwasser auf Jodnatrium geprüft. Eine starke Färbung bewies, daß eine Reaktion eingetreten war. Es wurde nun das benzolische Reaktionsgemisch mit Thiosulfatlösung entfärbt, sorgfältig gewaschen und auf dem Wasserbade das Benzol verdunstet. Es hinterblieb ein zähes, hellbraunes Öl, das nach einigen Tagen kristallinisch erstarrte. Ausbeute an Rohprodukt 2,1 g, ca. 25 % der Theorie. Die gleichen Mengenverhältnisse wurden in Toluol eingetragen und kräftig gerührt. Hier war nach 8 Stunden vollständige Entfärbung, also vollständige Umsetzung eingetreten. In Xylol

[1]) Nomenklatur siehe v. Baeyer, Ber. 33, 3771 (1900).

war die Reaktion bereits in ca. 5 Stunden beendet. Da sich aber die Kristalle aus dem Xylol nur sehr schwer abschieden und stark braune Öle anhafteten, wurde die etwas länger währende Reaktion in Toluol vorgezogen. Schließlich wurde noch Jod auf die alkoholische Esterlösung einwirken gelassen, um das Rühren zu ersparen. Es mußte aber gegen 24 Stunden lang gekocht werden, um eine Umsetzung zu erzielen, und auch dann war die Ausbeute nicht größer als 40—50 %.

Als nun in Toluol Versuche mit größeren Portionen angestellt wurden (mit 35,2 g = $^1/_{10}$ Mol.), konnte mit den üblichen Rührern ein Zusammenbacken der Natriumverbindungen nicht verhütet werden. Die Ausbeute betrug nur noch 25 bis 30 % der Theorie. Es mußte daher zunächst ein raschlaufender Rührer konstruiert werden, was nach mehreren Versuchen auch gelang; ebenso konnte der umständliche Quecksilberverschluß, der bei siedendem Toluol sich notwendig machte, umgangen werden. Mit diesem Rührer, der bis 3000 Umdrehungen pro Minute leistete, konnten nun bis 70,4 g (= $^1/_5$ Mol.) in ca. einem Liter Toluol verarbeitet werden bei Ausbeuten bis zu 92 % der Theorie.

Die zweckmäßigste Darstellung ist also folgende: Man löst 13 g Jod (ber. 12,7) in ca. 800 ccm Toluol und gibt sodann zu der kalten Lösung 35,2 feinzerriebene Natriumverbindung. Dieses Gemisch wird nun möglichst rasch gerührt, und erst, nachdem durch Rühren alle Natriumverbindung aufgewirbelt ist, beginnt man mit dem Erhitzen des Reaktionsgemisches. Am vorteilhaftesten ist es, die Reaktion nicht zu unterbrechen; muß es dennoch geschehen, so entferne man zunächst die Heizquelle und rühre so lange weiter, bis sich das Toluol vollständig abgekühlt hat. Beim Einhalten dieser Vorsichtsmaßregeln und schnellem, ununterbrochenem Rühren werden bis über 90 % der Theorie an dem gewünschten Produkt erhalten.

Es fand sich nach längeren Versuchen auch eine Methode, die äußerst langsame Kristallisation des dickflüssigen Öles zu beschleunigen: zu diesem Zwecke verrührt man das durch Erwärmen auf dem Wasserbad vom Toluol befreite Öl mit etwas Äther (ca. $^1/_3$—$^1/_2$ Volumen) und bringt die Lösung in einen Exsikkator, den man evakuiert. Die mit dem Sieden

des Äthers verbundene Temperaturerniedrigung und die Bewegung des Öles infolge der Blasenbildung bewirken es wahrscheinlich, daß nach ca. $^1/_2$ Stunde sich das ganze Öl in eine gelbliche feste Masse verwandelt hat, die man nun am besten im Mörser zerreibt und vor dem Umkristallisieren mit einem Gemisch von $^2/_3$ Äther und $^1/_3$ Petroläther auf dem Nutschfilter wäscht. Man muß dann zwar das Filtrat nochmals verarbeiten, hat aber die Hauptmenge so weit gereinigt, daß ein einmaliges Umkristallisieren zum vollständigen Reinigen genügt. Zum Umkristallisieren löst man die Substanz am besten in Äther und versetzt die Lösung bis zur beginnenden Trübung mit Petroläther.

Eigenschaften: Der Bicyklo-(0,1,1)-butan-2,2,4,4-tetracarbonsäureester-1,3-dimalonsäureester kristallisiert in kurzen, derben, vierseitigen Prismen. Er schmilzt scharf bei 86°. Beim Erhitzen auf ca. 180° zersetzt er sich unter Gasentwicklung und Bräunung. Er löst sich in der Kälte sehr leicht in Chloroform und Aceton, leicht in Benzol und Essigester; beim Erwärmen löst er sich leicht in Methyl- und Äthylalkohol, Äther, Eisessig, Schwefelkohlenstoff, sehr schwer in Petroläther und Ligroin; ganz unlöslich ist er in Wasser. Brom im Sonnenlicht und alkalische Permanganatlösung wirken nicht ein.

Analysenwerte:

0,1530 g Substanz gaben 0,3060 g CO_2 und 0,0854 g H_2O.
0,1841 g Substanz gaben 0,3693 g CO_2 und 0,1065 g H_2O.

	Berechnet für $C_{30}H_{42}O_{16}$:	Gefunden:	
C	54,71	54,57	54,71 %
H	6,38	6,24	6,47 „ .

Molekulargewicht.
(Siedepunktserhöhung in Aceton.)

Lösungsmittel	Substanz	Δ	$\varkappa$	M
13,85 g	0,4048 g	0,072°	16,7	678
15,00 g	0,6421 g	0,107°	16,7	669

Berechnet für $C_{30}H_{42}O_{16}$: $M = 658$.

6. Darstellung des 86°-Esters aus Natriumdicarboxylglutaconsäureäthylester und α-Bromdicarboxylglutaconsäureäthylester.

3,52 g Natriumester ($^1/_{100}$ Mol.) und 4,09 g Bromester ($^1/_{100}$ Mol.) wurden, da bei niederen Temperaturen keine

Änderung zu konstatieren war, in ca. 80 ccm siedendem Xylol aufeinander einwirken gelassen. Nach ca. 20 Stunden hat sich an Stelle des gelben Natriumesters ein weißgraues Pulver abgeschieden, das sich nach dem Abfiltrieren als Natriumbromid erwies. Das Xylol wurde auf dem Wasserbade abgedunstet und das zähe Öl im Vakuum zum Erstarren gebracht. Nach dem Umkristallisieren aus Äther und Petroläther schmolz das kristallinische Produkt bei 86°. Ausbeute 5,4 g, ca. 80 % der Theorie. Die Verbrennungswerte waren folgende:

0,1822 g Substanz gaben 0,3664 g CO_2 und 0,1063 g H_2O.
0,2017 g Substanz gaben 0,4051 g CO_2 und 0,1161 g H_2O.

	Berechnet für $C_{30}H_{42}O_{16}$:	Gefunden:	
C	54,71	54,82	54,78 %
H	6,38	6,52	6,42 „.

Molekulargewicht.
(Siedepunktserhöhung in Aceton.)

Lösungsmittel	Substanz	Δ	x	M gef.	M ber.
12,80 g	0,5231 g	0,106°	16,7	672	658

7. Darstellung des 86°-Esters aus Natriumdicarboxylglutaconsäureäthylester und α-Chlordicarboxylglutaconsäureäthylester.

3,52 g Natriumester wurden mit 3,64 g α-Chlorester (je $^1/_{100}$ Mol.) mit ca. 40 ccm Xylol in ein Rohr eingeschmolzen und 10 Stunden lang auf 180° erhitzt, da bei 140°, dem Siedepunkte des Xylols, noch keine Einwirkung stattfand. Die Hauptmenge des Natriumesters war zusammengebacken und hatte sich nicht an der Reaktion beteiligt. Es konnte aber doch ca. 1 g an reinem 86°-Ester erhalten werden. Es wurde, da die Kristallform und der scharfe Schmelzpunkt bereits gute Kriterien waren, nur eine Verbrennung zur Kontrolle ausgeführt.

0,1735 g Substanz gaben 0,3477 g CO_2 und 0,0973 g H_2O.

	Berechnet für $C_{30}H_{42}O_{16}$:	Gefunden:
C	54,71	54,68 %
H	6,38	6,28 „.

8. Die Einwirkung von metallischem Natrium auf α-Bromdicarboxylglutaconsäureäthylester.

8,18 g α-Bromester ($^1/_{50}$ Mol.) wurden in Benzol gelöst und 0,5 g Natrium (berechnet für $^1/_{50}$ Mol. 0,46 g) in feinster

Drahtform hinzugegeben. Nach ca. 15 Stunden langem Sieden hat sich das Natrium in eine amorphe braune Masse verwandelt. Es wurde von derselben abfiltriert und das Benzolfiltrat auf dem Wasserbade abgedunstet. Es hinterblieben 4 g eines bromhaltigen Öles, das seinem Verhalten gegen Thiosulfat nach unveränderter α-Bromester war. Eine Brombestimmung bestätigte die Annahme.

0,3582 g Öl gaben 0,1613 g AgBr = 0,0686 g Br.

	Berechnet für $C_{15}H_{21}O_8Br$:	Gefunden:
Br	19,59	19,43 %.

Der braune Rückstand löste sich schwer in Wasser, etwas leichter in Alkohol beim Erwärmen; beim Erkalten der Lösung schieden sich gelbe Kristalle ab. Sie wurden durch Abfiltrieren und Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt. Mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, lieferten sie ein Öl, das in absolut alkoholischer Lösung mit ätherischem Eisenchlorid die für den Dicarboxylglutaconsäureester charakteristische Blaufärbung gab. Zur Identifizierung wurde nach W. Wislicenus[1]) das Kupferestersalz hergestellt und der Kupfergehalt bestimmt.

0,2438 g Cu-Estersalz gaben 0,0268 g CuO = 0,0214 g Cu.

	Berechnet für $C_{30}H_{42}O_{16}Cu$:	Gefunden:
Cu	8,86	8,78 %.

Bei der Siedetemperatur des Benzols (80°) hatte sich also ein Gemisch von Natriumester und unverändertem α-Bromester gebildet.

Ließ man dieselben Mengenverhältnisse von α-Bromester und Natriumdraht in siedendem Xylol (140°) aufeinander einwirken, so erhielt man die bekannten weißen Kristalle vom Schmelzp. 86°.

9. Die Einwirkung von Schwefel auf das neutrale Kupfersalz des Dicarboxylglutaconsäureäthylesters.

Das neutrale Kupferestersalz wurde nach der Vorschrift von W. Wislicenus[2]) aus dem frisch dargestellten aci-Ester und Kupferacetat hergestellt und zur Reinigung aus heißem Alkohol umkristallisiert. Sodann wurden 7,22 g ($= {}^1/_{100}$ Mol.) des Kupferestersalzes in ca. 70 ccm Benzol gelöst und nach

[1]) Ber. 31, 140 (1890). [2]) A. a. O.

Zugabe von fein zerriebenem Schwefel auf dem Wasserbade erhitzt. Nach einiger Zeit war an der Bildung von CuS der Eintritt einer Reaktion bemerkbar. Nach ca. 15 Stunden wurde von CuS abfiltriert und das hellgelbe Filtrat allmählich eingedampft. Anfangs schied sich Schwefel ab, von dem ab und zu abfiltriert wurde. Schließlich blieben ca. 5 g eines hellgelben Öles zurück, das im Vakuum bald erstarrte und nach dem Reinigen bei 86° schmolz.

Die Analyse bestätigte die Identität mit dem auf die vorhergenannten Arten hergestellten Ester.

0,2015 g Substanz gaben 0,4033 g CO_2 und 0,1155 g H_2O.
0,1972 g Substanz gaben 0,3955 g CO_2 und 0,1147 g H_2O.

	Berechnet für $C_{30}H_{42}O_{16}$:	Gefunden:	
C	54,71	54,59	54,68 %
H	6,38	6,41	6,51 „.

Molekulargewicht.
(Siedepunktserhöhung in Aceton.)

Lösungsmittel	Substanz	Δ	x	M ber.	M gef.
13,42 g	0,7211 g	0,136°	16,7	658	661

10. Reduktionsversuch des 86°-Esters.

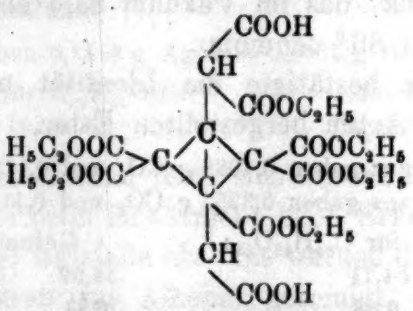
Obwohl Brom und Permanganat auf den 86°-Ester nicht einwirkten, mußte die gesättigte Natur doch durch einen Reduktionsversuch sichergestellt werden. Es wurden deshalb 6,58 g Ester ($= {}^1/_{100}$ Mol.) in ca. 100 ccm Eisessig gelöst und unter portionsweiser Zugabe von Zinkstaub 24 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Nach Abfiltrieren vom Zinkstaub wurde, da auf Wasserzusatz sich kein festes Produkt abschied, mit Soda neutralisiert und ausgeäthert. Das Öl erstarrte im Vakuum. Es wurde sorgfältigst umkristallisiert, wobei besonders darauf geachtet wurde, möglichst gut ausgebildete Kristalle zu erhalten, da die physikalischen Eigenschaften in diesem Falle schärfere Kriterien geben konnten als die chemischen, da man durch Verbrennungswerte den eventuellen Eintritt von zwei Wasserstoffatomen in einem Komplex von der Zusammensetzung $C_{30}H_{42}O_{16}$ nicht feststellen konnte. Die Kristallform war dieselbe geblieben, ebenso auch der Schmelzpunkt. Eine Molekulargewichtsbestimmung bestätigte, daß keine Spaltung eingetreten war.

Molekulargewicht.
(Siedepunktserhöhung in Aceton.)

Lösungsmittel	Substanz	Δ	x	M ber.	M gef.
14,13 g	0,8223 g	0,146°	16,7	658	666

C. Verseifung des 86°-Esters.

11. Die Hexaesterdicarbonsäure. Schmelzp. 193°.



(Bicyklo-(0,1,1)-butan-2,2,4,4-tetracarbonsäureester-1,3-dimalonsemiestersäure.)

6,58 g (= $^1/_{100}$ Mol.) 86°-Ester werden in ca. 50 ccm absolutem Alkohol gelöst und alkoholische Natriumäthylatlösung, dargestellt aus 0,92 g Natrium (= $^4/_{100}$ Mol.) und ca. 30 ccm absolutem Alkohol, hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch färbte sich momentan gelbrot; die Farbe vertiefte sich stetig, bis sie nach ca. 5 Minuten unverändert blieb und einer starken Bichromatlösung täuschend ähnlich sah. Nach ca. 10 Minuten wurde verdünnte Salzsäure hinzugefügt, bis die Rotfärbung eben verschwand. Sodann wurde der Alkohol bei 30° im Vakuum abdestilliert; es schieden sich Öltropfen ab, die schließlich mit Äther extrahiert wurden. Setzte man dieser Ätherlösung Petroläther bis zur beginnenden Trübung zu, so begann bald eine Kristallisation in derben Krusten. Nach wiederholtem Umkristallisieren lag der Schmelzpunkt scharf bei 193°.

Eigenschaften: Kristallisiert in derben Krusten ohne ausgeprägte Formen; ist in Wasser praktisch unlöslich, ebenso in Petroläther und Ligroin, sehr schwer löslich in Chloroform, schwer in Essigester, löslich beim Erwärmen in Äther, Alkohol, Aceton. Leicht löslich in Ammoniak, in Natriumcarbonat unter Kohlensäureentwicklung, in Natriumäthylat mit gelbroter Farbe. Permanganat wirkt nicht ein.

Die neutrale Lösung des Ammonsalzes gibt Niederschläge mit Silber-, Quecksilber-, Kupfer-, Nickel-, Eisen- und Zink-

salzlösungen, welche alle in Wasser sehr leicht löslich sind so daß sie sich nicht zu quantitativen Untersuchungen eignen. Mangan-, Baryum- und Calciumlösungen geben keine Niederschläge.

Zu analytischen Zwecken wurden das Baryum- und das Kupfersalz durch Erhitzen der 193°-Säure mit Baryum- und Kupfercarbonat hergestellt. Das Baryumsalz ist ein feinkristallinisches, weißes Pulver, das Kupfersalz ein hellgrünes, amorphes Pulver, das beim Erwärmen sich violett färbt, beim Abkühlen wieder hellgrün wird.

Analysenwerte:

0,1945 g Substanz gaben 0,3686 g CO_2 und 0,1032 g H_2O.
0,1364 g Substanz gaben 0,2598 g CO_2 und 0,0725 g H_2O.

	Berechnet für $C_{26}H_{34}O_{16}$:	Gefunden:	
C	51,83	51,69	51,94 %
H	5,72	5,93	5,95 „.

Baryumsalz:

0,2746 g Substanz gaben 0,0854 g $BaSO_4$ = 0,05026 g Ba.
0,4312 g Substanz gaben 0,1360 g $BaSO_4$ = 0,0800 g Ba.

	Berechnet für $C_{26}H_{32}O_{14}Ba$:	Gefunden:	
Ba	18,63	18,31	18,56 %.

Kupfersalz:

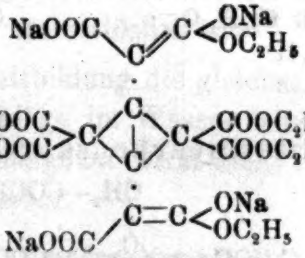
0,2831 g Substanz gaben 0,0343 g CuO = 0,0274 g Cu.

	Berechnet für $C_{26}H_{32}O_{16}Cu$:	Gefunden:
Cu	9,59	9,68 %.

Titration mit KOH (Indikator: Phenolphtalein).

0,4251 g Substanz verbrauchten 14,08 ccm n/10-KOH = 0,0790 g.
(Berechnet: 0,0793 g KOH.)

12. Die Isolierung der roten Natriumverbindung.



6,58 g ($^1/_{100}$ Mol.) 86°-Ester wurden in ca. 50 ccm Äther gelöst und eine Lösung von 0,92 g Natrium (= $^4/_{100}$ Mol.) in 30 ccm absolutem Alkohol hinzugefügt. Nach 10 Minuten

langem Stehen schüttete man die rote Flüssigkeit in ca. 300 ccm Petroläther, wobei sich die rote Natriumverbindung als feines amorphes Pulver abschied (Farbe wie feingepulvertes Bichromat). Es wurde sofort filtriert, gut ausgewaschen und im Vakuum getrocknet.

Schüttete man hingegen zu dem ursprünglichen Reaktionsgemisch allmählich Petroläther hinzu, so setzte sich die Natriumverbindung als rote Gallerte an den Wandungen ab, die im Vakuum sofort zu spröden, intensiv roten Krusten erstarrte.

Analyse der ausgefällten Natriumverbindung.

0,4261 g Substanz gaben 0,1728 g Na_2SO_4 = 0,0560 g Na.
0,5060 g Substanz gaben 0,2060 g Na_2SO_4 = 0,0668 g Na.

	Berechnet für $C_{20}H_{30}O_{16}Na_4$:	Gefunden:	
Na	13,36	13,15	13,20 %.

13. Veresterung der Hexaesterdicarbonsäure, Schmelzp. 193°. (Mit Alkohol und Salzsäure).

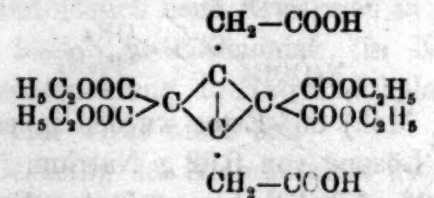
3 g der Hexaesterdicarbonsäure (= $^1/_{200}$ Mol.) wurden in 30 ccm absolutem Alkohol gelöst und scharf getrocknetes Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet. Nach 24-stündigem Stehenlassen wurde noch 1 Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt und sodann Alkohol und Salzsäure anfangs durch Erwärmen, die letzten Anteile im Vakuum über Natronkalk vertrieben. Es hinterblieb eine feste Kristallmasse, die nach dem Umkristallisieren scharf bei 86° schmolz. Ausbeute fast quantitativ (3,4 g).

Das Verhalten gegen Natriumalkoholat und eine Verbrennung bestätigten das Vorliegen des ursprünglichen Esters.

0,2232 g Substanz gaben 0,4485 g CO_2 und 0,1284 g H_2O.

	Berechnet für $C_{30}H_{42}O_{16}$:	Gefunden:
C	54,71	54,80 %
H	6,38	6,43 „.

14. Die Tetraesterdicarbonsäure, Schmelzp. 152°.



(Bicyklo-[0,1,1]-butan-2,2,4,4-tetracarbonsäureäthylester-1,3-diessigsäure.)

13,2 g ($^1/_{50}$ Mol.) des 86°-Esters wurden, da verdünnte Salzsäure nicht einwirkte, mit konzentrierter Salzsäure erhitzt. Es war eine langsame, aber ständige Kohlensäureabspaltung zu beobachten. Nach ca. 50 Stunden waren alle öligen Bestandteile verschwunden und die Kohlensäureabspaltung nur noch als spurenweise zu bezeichnen. Ließ man den Kolbeninhalt erkalten, so schieden sich schöne weiße Nadeln aus, die abfiltriert wurden. Beim Einengen des Filtrates kristallisierten nur noch geringe Mengen aus, der Rest stellte eine sirupartige, bräunliche Masse dar, die auf keine Weise zum Kristallisieren gebracht werden konnte. Die Ausbeuten an dem kristallinischen Produkt schwankten bei den einzelnen Verseifungen zwischen 40—80 % der Theorie. Bei geringer Ausbeute an Kristallen waren die sirupartigen Rückstände groß und umgekehrt. Die Rückstände wurden aufbewahrt (über ihre Verarbeitung später). Die Säure ließ sich aus Wasser, sowie auch aus Äther umkristallisieren. Da anfangs Raumisomere erwartet wurden, wurde die Kristallisation besonders sorgfältig ausgeführt. Es wurden auch schließlich nebeneinander verschiedene Kristallformen erhalten; die Hauptmenge bestand aus granatartigen Kristallen; kurze Prismen und lange, dünne Nadeln waren in geringer Menge vorhanden. Aber alle zeigten denselben Schmelzpunkt und gingen beim Umkristallisieren ineinander über.

Eigenschaften: Die Säure schmilzt scharf bei 152°. Sie kristallisiert mit 3 Mol. Wasser; 2 Mol. Wasser werden im Vakuum über Schwefelsäure abgegeben; das 3. Mol. kann nicht entfernt werden, da sich beim Erwärmen auf 100°—110° die Säure bräunt und eine Zersetzung beginnt. Die Löslichkeitsverhältnisse sind die gleichen wie bei der 193°-Säure, nur daß die 152°-Säure etwas wasserlöslich ist.

Ebenso ist die Salzbildung die gleiche, nur sind die einmal entstandenen Niederschläge im Wasser schwerer löslich, als die der 193°-Säure. Permanganat wirkt nicht ein. Natriumäthylat ruft keine Färbung hervor.

Analysenwerte.

A. Die lufttrockene Säure.

0,2131 g Substanz gaben 0,3673 g CO_2 und 0,1179 g H_2O.
0,2081 g Substanz gaben 0,3589 g CO_2 und 0,1163 g H_2O.

	Berechnet für $C_{20}H_{32}O_{15}$: ($C_{20}H_{28}O_{12} + 3\,H_2O$)	Gefunden:	
C	46,85	47,00	47,03 %
H	6,30	6,18	6,25 „.

B. Die im Vakuum getrocknete Säure.

0,1830 g Substanz gaben 0,3357 g CO_2 und 0,0982 g H_2O.
0,2191 g Substanz gaben 0,4031 g CO_2 und 0,1190 g H_2O.

	Berechnet für $C_{20}H_{28}O_{13}$: ($C_{20}H_{26}O_{12} + 1\,H_2O$)	Gefunden:	
C	50,42	50,02	50,18 %
H	5,92	6,01	6,07 „.

Es war vorauszusehen, daß die Säure, bedingt durch den Gehalt an Kristallwasser, kein genaues Molekulargewicht ergeben würde. Es sei deshalb nur bemerkt, daß durch die Siedepunktserhöhung in Aceton die Werte 517 und 518, in Essigäther 416 und 390 gefunden wurden. Für die wasserfreie Säure würde sich 458 berechnen. Das Molekulargewicht der Säure wurde durch das Molekulargewicht ihres wasserfreien Esters sichergestellt.

Dargestellt und analysiert wurden das Zinksalz (aus freier Säure und Zinkcarbonat) und das Silbersalz (durch Fällen des Ammonsalzes mit Silbernitrat).

Zinkbestimmung:

0,1502 g Substanz gaben 0,0231 g ZnO = 0,0186 g Zn.
0,4250 g Substanz gaben 0,0661 g ZnO = 0,0531 g Zn.

	Berechnet für $C_{20}H_{24}O_{12}Zn$:	Gefunden:	
Zn	12,54	12,36	12,50 %.

Silberbestimmung:

0,2231 g Substanz gaben 0,0955 g AgCl = 0,0720 g Ag.
0,3154 g Substanz gaben 0,1349 g AgCl = 0,1015 g Ag.

	Berechnet für $C_{20}H_{24}O_{12}Ag_2$:	Gefunden:	
Ag	32,11	32,23	32,21 %.

Der Wasserverlust im trockenen Vakuum.

0,6382 g Substanz verloren 0,0456 g.
0,5011 g Substanz verloren 0,0356 g.

	Berechnet für ($C_{20}H_{28}O_{12}.3\,H_2O$) – $2\,H_2O$:	Gefunden:	
$2H_2O$	7,04	7,14	7,10 %.

15. Verseifung der Hexaesterdicarbonsäure, Schmelzp. 193°, mit Salzsäure.

6 g (= $^1/_{100}$ Mol.) der Hexaesterdicarbonsäure wurden auf dieselbe Weise wie der 86°-Ester verseift. Es wurden Kristalle

isoliert, die scharf bei 152° schmolzen. Ausbeute 3,6 g (ca. 78 % der Theorie).

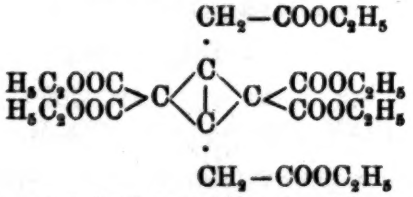
Eine Verbrennung bestätigte die Identität mit der aus dem 86°-Ester hergestellten 152°-Säure. Es wurde die vakuumtrockene Substanz analysiert.

0,2321 g Substanz gaben 0,4276 g CO_2 und 0,1242 g H_2O.

	Berechnet für $C_{20}H_{28}O_{13}$:	Gefunden:
C	50,42	50,23 %
H	5,92	5,98 „ .

16. Veresterung der Tetraesterdicarbonsäure, Schmelzp. 152°.

Der Hexaester, Schmelzp. 71°,



(Bicyklo-[0,1,1]-butan-2,2,4,4-tetracarbonsäureäthylester-1,3-diessigsäureäthylester.)

4,6 g 152°-Säure (= $^1/_{100}$ Mol.) wurden in ca. 40 ccm absolutem Alkohol gelöst und unter Eiskühlung trockenes Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet. Nach 24-stündigem Stehenlassen wurde die Flüssigkeit eine Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt. Nach Abdunsten des Alkohols wurde die Substanz in Äther gelöst und zur Entfernung von unveränderter Säure mit Natriumcarbonatlösung ausgeschüttelt. Aus dem Äther schieden sich seidenglänzende Kristalle ab, die bei 71° schmolzen.

Eigenschaften: Der 71°-Ester besitzt einen schwachen, angenehm ätherischen Geruch; er ist in Wasser unlöslich; in allen organischen Lösungsmitteln, außer Petroläther und Ligroin, sehr leicht löslich. Er ist von ausgezeichneter Kristallisationsfähigkeit; zuweilen konnte er in kochsalzähnlichen Kristallen abgeschieden werden, meist jedoch bedeckt er die Wandungen der Kristallisationsgefäße in glänzend weißen, parallel gelegten, asbestartigen, fadenförmigen Gebilden. Permanganat wirkt nicht ein. Mit Natriumäthylat tritt keine Färbung auf. Mit Salzsäure verseift, gibt er die 152°-Säure zurück.

Analysenergebnisse:

0,1932 g Substanz gaben 0,3958 g CO_2 und 0,1115 g H_2O.
0,2095 g Substanz gaben 0,4292 g CO_2 und 0,1224 g H_2O.

	Berechnet für $C_{24}H_{34}O_{12}$:	Gefunden:	
C	56,00	55,86	55,88 %
H	6,66	6,45	6,53 „ .

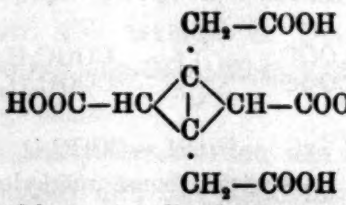
Molekulargewicht.

(Siedepunktserhöhung in Essigester.)

Lösungsmittel	Substanz	Δ	x	M ber.	M gef.
13,52 g	0,6384 g	0,243°	26,1	514	508
15,45 g	0,5820 g	0,195°	26,1		503

17. Die Verseifung des 86°-Esters mit 10-prozent. Kalilauge.

Die Tetracarbonsäure,



(Bicyklo-[0,1,1]-butan-2,4-dicarbonsäure-1,3-diessigsäure.)

Von den verschiedenen Methoden, die zur Isolierung der Tetracarbonsäure versucht wurden, führte folgende am besten zum Ziel. Etwas mehr als die berechnete Menge Kalihydrat wurde in einem Gemisch von zwei Teilen Wasser und einem Teil Alkohol gelöst, so daß der Kaligehalt 10 % betrug. Sodann wurde der Ester hinzugefügt und ca. 10 Stunden lang zum Sieden erhitzt unter Anwendung eines aus einem Reagenzglase mit doppelt durchbohrtem Stopfen hergestellten eingehangenen Kühlers, um Verunreinigungen durch angegriffenen Kork oder Gummi zu vermeiden. Sodann wurde der Alkohol abdestilliert und die wäßrige Lösung zur Entfernung etwa unveränderten Esters ausgeführt. Nach schwachem Ansäuern mit verdünnter Salpetersäure wurde die meist braun gefärbte Lösung durch Kochen mit Tierkohle bis zu einem hellen Gelb entfärbt. Mit Ammoniak genau neutralisiert, konnte die Tetracarbonsäure in Form ihres sehr schwer löslichen Silber- oder Bleisalzes ausgefällt werden. War der Niederschlag noch nicht rein weiß gefärbt, so wurde er mit verdünnter Salpetersäure nochmals gelöst und durch Neutralisation mit Ammoniak

wieder ausgefällt. Nach scharfem Absaugen wurde der Salzniederschlag anfangs mit Alkohol, später mit Äther dekantiert, abermals scharf abgesaugt und im Vakuum getrocknet, bis sich das Salz im Mörser zu einem feinen Pulver verreiben ließ. Dieses wurde in Äther verteilt und durch Einleiten von Schwefelwasserstoff die Säure in Freiheit gesetzt. Beim Abdunsten des Äthers hinterblieb sie als eine farblose zähe Flüssigkeit, die im Vakuum zum amorphen Erstarren gebracht werden konnte.

Eigenschaften: Die Säure $C_{10}H_{10}O_8$ ist leichtlöslich in Wasser, aus dem sie mit Äther nur schwer extrahiert werden kann; löslich in fast allen organischen Lösungsmitteln, außer in Petroläther und Ligroin. Im amorphen, festen Zustande ist sie spröde und läßt sich pulvern; doch zerfließt sie bereits infolge ihrer stark hygroskopischen Eigenschaften meist bei dieser Operation, falls sie nicht rasch genug ausgeführt wird Ihr Schmelzpunkt liegt unscharf und schwankend wenig über 100°. Natriumäthylat und Salzsäure wirken nicht ein, alkalisches Permanganat wird momentan entfärbt.

Das neutrale Ammoniumsalz der Säure gibt Niederschläge mit Silber-, Kupfer-, Baryum-, Blei-, Quecksilber- und Cadmiumsalzlösungen. Keine Niederschläge geben: Zink-, Kobalt-, Nickel- und Calciumsalzlösungen. Infolge ihrer Schwerlöslichkeit wurden, wie schon erwähnt, das Silber- oder Bleisalz zum Ausfällen der Säure aus dem Verseifungsgemisch angewendet. Für quantitative Zwecke wurde das Silbersalz verwendet; im feuchten Zustande sehr lichtempfindlich, aber einmal trocken gegen Licht sehr beständig. Beim Erwärmen explodiert es ziemlich heftig.

Analysenergebnisse.

Analyse des Silbersalzes:

0,5231 g Substanz gaben 0,4365 g AgCl = 0,3286 g Ag.
0,4383 g Substanz gaben 0,3660 g AgCl = 0,2755 g Ag.
0,6352 g Substanz gaben 0,4104 g CO_2 und 0,0585 g H_2O.[1])
0,6161 g Substanz gaben 0,4005g CO_2 und 0,0601 g H_2O.[1])

	Berechnet für $C_{10}H_8O_8Ag_4$:	Gefunden:	
C	17,50	17,62	17,73 %
H	0,89	1,03	1,07 „
Ag	62,95	62,80	62,87 „.

[1]) Mit viel ausgeglühtem Quarzsand vermischt, gelang die Verbrennung ohne Explosion.

Analyse der freien Säure:

0,1834 g Substanz gaben 0,3122 g CO_2 und 0,0656 g H_2O.
0,2151 g Substanz gaben 0,3658 g CO_2 und 0,0781 g H_2O.

	Berechnet für $C_{10}H_{10}O_8$:	Gefunden:	
C	46,51	46,42	46,38 %
H	3,88	4,00	4,06 „ .

Molekulargewicht.

(Essigester, Siedepunktserhöhung.)

Lösungsmittel	Substanz	Δ	x	M gef.	M ber.
12,32 g	0,5324 g	0,418°	26,1	270	258
13,71 g	0,5152 g	0,359°	26,1	273	

18. Die Kaliverseifung der Hexaesterdicarbonsäure, Schmelzp. 193°.

In genau derselben Weise wie der 86°-Ester wurde die 193°-Säure verseift und über das Silbersalz hinweg rein dargestellt. Die völlig gleichen Eigenschaften und Analysen bewiesen die Identität der beiden Kaliverseifungsprodukte.

0,4853 g Silbersalz gaben 0,4053 g AgCl = 0,3051 g Ag.

	Berechnet für $C_{10}H_8O_8Ag_4$:	Gefunden:
Ag	62,95	62,86 %.

0,2051 g freie Säure gaben 0,3489 g CO_2 und 0,0747 g H_2O.

	Berechnet für $C_{10}H_{10}O_8$:	Gefunden:
C	46,51	46,46 %
H	3,88	4,07 „ .

19. Die Verseifung der Tetraesterdicarbonsäure, Schmelzp. 152°.

Ebenso wie die beiden vorhergehenden Substanzen wurde schließlich noch die 152°-Säure mit Kalilauge verseift. Di freie Säure zeigte wiederum die nämlichen Eigenschaften und folgende Analysenwerte:

0,2285 g Substanz gaben 0,3886 g CO_2 und 0,0840 g H_2O.

	Berechnet für $C_{10}H_{10}O_8$:	Gefunden:
C	46,51	46,38 %
H	3,88	4,11 „ .

Molekulargewicht.

(Siedepunktserhöhung in Essigester.)

Lösungsmittel	Substanz	Δ	x	M gef.	M ber.
12,53 g	0,5082 g	0,395°	26,1	268	258

20. Die Ölrückstände der Salzsäureverseifung.

Wurden die Ölrückstände der Salzsäureverseifung noch so lange mit Salzsäure weiterverseift, bis keine Spur Kohlensäure mehr entwich (ca. 100 Stunden) oder ca. 24 Stunden lang im Einschmelzrohr mit Salzsäure auf 150° erhitzt, so erhielt man gleichfalls die amorphe Tetracarbonsäure, die über ihr Silbersalz hinweg gereinigt wurde. Permanganat wurde momentan entfärbt. Eine Verbrennung bestätigte die Identität.

0,2571 g Substanz gaben 0,4372 g CO_2 und 0,0937 g H_2O.

	Berechnet für $C_{10}H_{10}O_8$:	Gefunden:
C	46,51	46,38 %
H	3,88	4,07 „

21. Der Tetracarbonsäureäthylester.

(Bicyklo-[0,1,1]-butan-2,4-dicarbonsäureäthylester-1,3-diessigsäureäthylester.)

6,86 g (= $^1/_{100}$ Mol.) gut getrocknetes und zerriebenes Silbersalz der Säure $C_{10}H_{10}O_8$ wurden in einem kleinen Kölbchen mit überschüssigem Jodäthyl übergossen; nach kurzer Zeit trat bereits bei Zimmertemperatur die Veresterung unter beträchtlicher Wärmeentwicklung und Sieden des Jodäthyls ein. Nach Beendigung der stürmischen Reaktion wurde noch einige Zeit lang auf dem Wasserbade erwärmt und nach Abfiltrieren des Jodsilbers durch Erhitzen auf dem Dampfbad, Stehenlassen im Vakuum und wiederholtem Auswaschen mit verdünntem Thiosulfat von Jod und Jodäthyl befreit, bis eine herausgenommene Probe keine Spur von Jod mehr zeigte. Ausbeute quantitativ (3,7 g).

Eigenschaften: Der Ester stellt ein zähflüssiges, ganz schwach gelb gefärbtes Öl dar, das auf keine Weise zum Erstarren gebracht werden konnte. Er ist leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Petroläther und Ligroin, durch die er aus Lösungen als Öl ausgefällt werden kann. Alkalische Permanganatlösung wird momentan entfärbt. Es wurden zwei Analysen ausgeführt, die erste mit dem Rohprodukt; sodann wurde der Ester bei 11 mm zu destillieren versucht, wobei sich allerdings die Hauptmenge zersetzte. Das übergegangene Destillat wurde zur zweiten Analyse verwendet.

Analysenergebnisse:

0,1935 g Substanz gaben 0,4116 g CO_2 und 0,1290 g H_2O.
0,2088 g Substanz gaben 0,4459 g CO_2 und 0,1347 g H_2O.

	Berechnet für $C_{18}H_{26}O_8$:	Gefunden:	
C	58,35	58,01	58,23 %
H	7,08	7,45	7,21 „

22. Der Tetracarbonsäuremethylester.

(Bicyklo-[0,1,1]-butan-2,4-dicarbonsäuremethylester-1,3-diessigsäuremethylester.)

In der Hoffnung, zu einem kristallinischen Produkt zu gelangen, wurde außer dem Äthylester noch der Methylester dargestellt. Er wurde aus dem Silbersalze und Jodmethyl erhalten und genau wie der vorgenannte Eter gereinigt.

Eigenschaften: Der Methylester der Tetracarbonsäure $C_{10}H_{10}O_8$ stellt ein Öl von dem gleichen Aussehen und den gleichen Eigenschaften des Äthylesters dar. Permanganat wird ebenfalls momentan entfärbt.

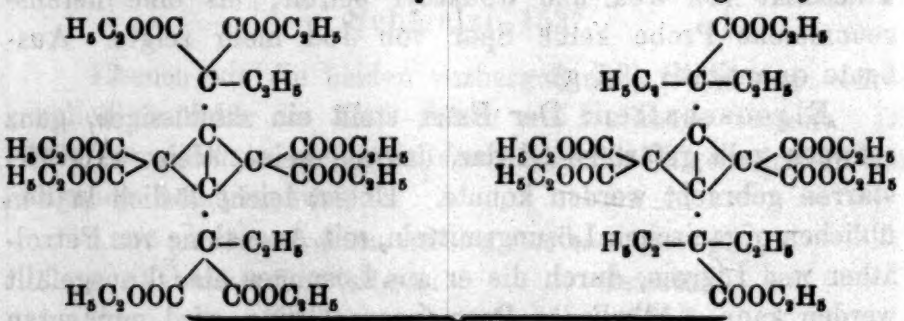
Eine Kontrollanalyse bestätigt das Vorliegen des erwarteten Methylesters.

0,2151 g Substanz gaben 0,4210 g CO_2 und 0,1137 g H_2O.

	Berechnet für $C_{14}H_{18}O_8$:	Gefunden:
C	53,51	53,39 %
H	5,78	5,91 „.

D. Alkylierungsversuche mit dem 86°-Ester.

23. Mit Zink und Jodäthyl 30 Stunden lang alkyliert.



Gemisch.

(Bicyklo-[0,1,1]-butan-2,2,4,4-tetracarbonsäureäthylester-1,3-di-monoäthylmalonsäureäthylester
und
Bicyklo-[0,1,1]-butan-2,2,4,4-tetracarbonsäureäthylester-1,3-di-diäthylessigsäureäthylester.)

6,6 g 86°-Ester (= $^1/_{100}$ Mol.) wurden in ca. 20 g Jodäthyl gelöst und ca. 10 g granuliertes Zink, das mit einer verdünnten Quecksilberlösung schwach amalgamiert worden war, gut getrocknet hinzugegeben. Beim Sieden auf dem Wasserbade trat allmählich eine schwache Gelbfärbung ein und das Zink löste sich auf. Nach 10 Stunden wurde die Reaktion unterbrochen.

Beim Anrühren des beim Erkalten gallertartig erstarrten Reaktionsgemisches mit wasserhaltigem Äther entwich unter bedeutender Temperaturerhöhung ein Gas.[1]) Nach dem Abfiltrieren von dem wenigen Zink, das unverändert zurückgeblieben war, wurde das Reaktionsgemisch mit weiteren Mengen Äthers und verdünnter Schwefelsäure im Scheidetrichter durchgeschüttelt und auf Schwefelsäurereaktion ausgewaschen. Sodann mußten nach Verjagen etwa unveränderten Jodäthyls auf dem Dampfbade mehrere Tage lang hintereinander mit Thiosulfat sich immer wieder zeigende Jodspuren beseitigt werden, bis kein Jod mehr nachzuweisen war.

Eigenschaften: Das Alkylprodukt stellte in diesem Zustande ein fast farbloses, angenehm ätherisch riechendes Öl vor, das nicht kristallisier- und nicht destillierbar war. Da auch, wie im allgemeinen Teil erwähnt, mit Hilfe von Natriumäthylat sich keine Trennung etwa vorhandener Gemische durchführen ließ, so wurde in diesem Rohzustande eine Verbrennung ausgeführt. Permanganat wird nicht entfärbt.

Analysen:

0,3053 g Substanz gaben 0,6272 g CO_2 und 0,1568 g H_2O.
0,2434 g Substanz gaben 0,4989 g CO_2 und 0,1190 g H_2O.

Gefunden: I. C 56,03 H 5,74 %
„ II. C 55,90 H 5,46 „.

Diese Werte sprechen für das Vorliegen einer Monoalkylverbindung, oder eines entsprechenden Gemisches von unverändertem mono- und dialkyliertem Ester; denn für einen Monoalkylester berechnet sich:

$C_{22}H_{44}O_{10}$: C 55,95 H 6,75 %.

Es wurde deshalb dieser unvollständig alkylierte Ester nochmals mit Zink und Jodäthyl behandelt nnd auf die angegebene Weise von Schwefelsäure, Zink und Jod befreit.

[1]) Nach Daimler: Äthan, Ann. Chem. 249, 173 ff. (1888).

Die Analyse ergab nach der nochmaligen Alkylierung von 20 Stunden folgende Zahlenwerte:

0,2297 g Substanz gaben 0,5028 g CO_2 und 0,1367 g H_2O.
0,2293 g Substanz gaben 0,5024 g CO_2 und 0,1393 g H_2O.

Gefunden: C 59,69 59,75 H 6,65 6,79 %.

Für ein Dialkylprodukt berechnet sich:

$C_{34}H_{50}O_{16}$: C 57,12 H 7,05 %.

Der zu hohe Gehalt an C und H konnte, da nur zwei Wasserstoffatome substituierbar sein konnten, nur in einer Abnahme des Sauerstoffgehaltes seinen Grund haben.

Es wurde deshalb ein drittes und viertes Mal alkyliert und bei beiden Portionen an vorgelegtem Barytwasser die Abspaltung von Kohlensäure beobachtet. (Zwischen Alkylierung und Barytwasser wurde, um die Feuchtigkeit nicht zum Reaktionsgemisch gelangen zu lassen, ein U-förmiges Kugelröhrchen mit Schwefelsäure geschalten.) Nach ca. 30 Stunden als keine Kohlensäureabspaltung mehr zu beobachten war, wurden beide Reaktionsgemische gesondert verarbeitet und von jedem je eine Verbrennung ausgeführt.

Alkylierung III.

0,1735 g Substanz gaben 0,3830 g CO_2 und 0,1114 g H_2O.

Berechnet: C 60,21 H 7,19 %.

Alkylierung IV.

0,1881 g Substanz gaben 0,4160 g CO_2 und 0,1227 g H_2O.

Berechnet: C 60,32 H 7,29 %.

Für den Tetraalkylhexaester, der in dem Gemisch zu Anfang der Alkylierung genannt wurde, berechnen sich:

$C_{32}H_{50}O_{12}$: C 61,30 H 8,04 %.

Die Annahme ist also folgende:

	Berechnet für $C_{32}H_{50}O_{12}$:	Gefunden:
C	61,30	60,21 %
H	8,04	7,19 „ .
	Berechnet für $C_{34}H_{50}O_{16}$:	**Gefunden:**
C	57,12	60,32 %
H	7,05	7,29 „ .

Da bei den polymeren (Weiß-Schäferschen) Estern beim Behandeln mit Zink und Jodalkyl Spaltung eingetreten war, wurden die Molekulargewichte der Alkylierung III und IV bestimmt nach der Siedepunktserhöhung im Essigester.

Alkylierung III.

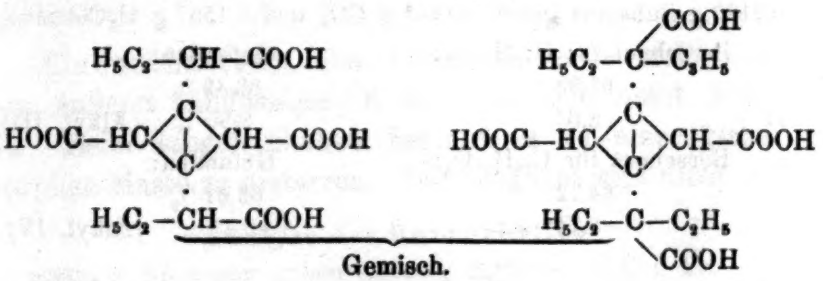
Lösungsmittel	Substanz	Δ	$\varkappa$	M gef.	M ber.
16,68 g	0,7066 g	0,163°	26,1	678	714 u. 626

Alkylierung IV.

Lösungsmittel	Substanz	Δ	$\varkappa$	M gef.	M ber.
16,68 g	0,6351 g	0,151°	26,1	658	714 u. 626

Es ist also keine Spaltung eingetreten.

24. Die Verseifung der Alkylierung mit Alkali.



a) Silbersalz.

Um nachzuweisen, daß es sich wirklich um ein Gemisch des Di- und Tetraalkylproduktes handelte, wurden die Alkylprodukte III und IV, von denen je ca. 5 g vorrätig waren mit 10 prozent. alkoholisch-wäßriger Kalilauge genau wie der 86°-Ester verseift, und auf die oben genannte Weise als Silbersalze isoliert.

Die Silberbestimmung ergab:

Alkylierung III. 0,4231 g Silbersalz: 0,3105 g AgCl = 0,2337 g Ag.
„ IV. 0,3582 g „ 0,2657 g AgCl = 0,2000 g Ag.

	Berechnet für $C_{14}H_{14}O_8Ag_4$:	Gefunden:
Ag	58,22	55,25 %.

	Berechnet für $C_{18}H_{22}O_8Ag_4$:	Gefunden:
Ag	54,13	55,84 %.

Ein wenig Silbersalz wurde auf die freie Säure verarbeitet. Diese stellt eine fast farblose äußerst zähe Flüssigkeit vor, die alkalische Permanganatlösung momentan entfärbt.

b) Der Äthylester.

(Bicyklo-[0,1, 1]-butan-2, 4-dicarbonsäureäthylesther-1, 3-dimonoäthylessigsäureäthylester und Bicyklo-[0,1, 1]-butan-2,4-dicarbonsäureäthylester-1,3-di-diäthylessigsäureäthylester.)

Aus dem Silbersalze der Alkylierung III und IV wurden durch Einwirkung von Jodäthyl die Ester hergestellt. Die

Reaktion trat auch hier schon bei gewöhnlicher Temperatur ein, wenn auch nicht so stürmisch wie bei dem Silbersalz aus dem 86°-Ester. Die Ester wurden genau so wie die obengenannten behandelt und nach Möglichkeit gereinigt. Sie entfärbten Permanganat momentan.

Ester aus Alkylierung III.

0,1992 g Substanz gaben 0,4637 g CO_2 und 0,1586 g H_2O.

Ester aus Alkylierung IV.

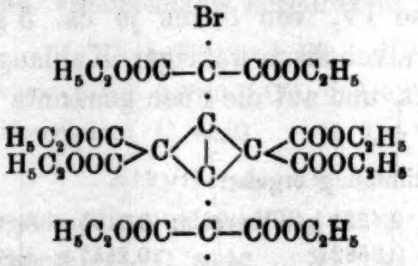
0,2120 g Substanz gaben 0,4945 g CO_2 und 0,1597 g H_2O.

	Berechnet für $C_{22}H_{34}O_8$:	Gefunden:	
C	61,93	63,49 %	
H	8,07	8,50 „	(Alkyl. III).
	Berechnet für $C_{26}H_{42}O_8$:	Gefunden:	
C	64,72	63,61 %	
H	8,74	8,42 „	(Alkyl. IV).

E. Einwirkung von Halogenen auf den 86°-Ester.

A. Einwirkung von Brom.

25. Der Dibromoctocarbonsäureäthylester,.



(Bicyklo-[0,1,1]-butan-2,2,4,4-tetracarbonsäureäthylester-1,3-di-monobrom-malonsäurediäthylester).

6,6 g 86°-Ester (= $^1/_{100}$ Mol.) wurden in ca. 60 g Tetrachlorkohlenstoff gelöst und, nachdem sich gezeigt hatte, daß nur im direkten Sonnenlicht eine rasche und glatte Einwirkung stattfand, zur Erzielung einer großen Belichtungsoberfläche in ein Einschmelzrohr eingefüllt und 3,5 g Brom (ber. 3,2 g) hinzugefügt. Die ziemlich hohe Flüssigkeitssäule ließ sich sehr leicht zum Sieden erhitzen, wenn das Rohr nach Art der Siedepunktsapparate mit einem Heizmantel umgeben wurde, wozu ein Glühlichtzylinder sich sehr gut eignete. Ein von Wasser durchflossenes Reagenzglas, das mit seinem aufgebogenen Rande auf dem mit der Flüssigkeit beschickten Rohr aufsaß,

diente, um Kork und Gummi zu vermeiden, als Kühler. Schwach aber stetig entwichen Bromwasserstoffnebel; nach ca. 8 Stunden entwich kein HBr mehr und die helle Farbe des überschüssigen Broms blieb bestehen. Im trocknen Luftstrome wurde Tetrachlorkohlenstoff und Brom abgeblasen, das rückstände Öl in Äther aufgenommen, mit KJ und sodann mit $Na_2S_2O_3$-Lösung geschüttelt und gewaschen, bis die wäßrige Flüssigkeit von Silbernitrat nicht mehr getrübt wurde. Ausbeute 8,2 g (quantitativ).

Eigenschaften: Der Dibromoctoester stellt ein farbloses, äußerst zähflüssiges Öl dar, das sich nicht destillieren läßt. Beim langen Stehen beginnt es zu einer glasartigen amorphen Masse zu erstarren. Permanganat wird nicht entfärbt.

Analyse des Bromgehaltes.[1])

0,5831 g Bromester gaben 0,2690 g AgBr = 0,1145 g Br.
0,5198 g Bromester gaben 0,2401 g AgBr = 0,1022 g Br.

	Berechnet für $C_{20}H_{40}O_{16}Br_2$:	Gefunden:	
Br	19,59	19,63	19,65 %

26. Die Reduktion des Dibromesters mit Zinkstaub in essigsaurer Lösung.

4,1 g des gebromten Esters (= $^1/_{200}$ Mol.) wurden in ca. 100 ccm Eisessig gelöst und unter portionsweiser Zugabe von 10 g Zinkstaub 15 Stunden lang reduziert. Durch Neutralisieren des Eisessigs mit Natriumcarbonat und Ausäthern gelangte man zu einem kristallinischen Produkt, das nach mehrmaligem Umkristallisieren scharf bei 86° schmolz. Das charakteristische Verhalten gegen Natriumäthylat sowie eine Verbrennung kennzeichneten den Stoff als den ursprünglichen 86°-Ester.

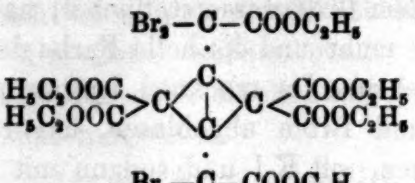
Analyse:

0,1925 g Substanz gaben 0,3856 g CO_2 und 0,1111 g H_2O.

	Berechnet für $C_{20}H_{32}O_{16}$:	Gefunden:
C	54,71	54,63 %
H	6,38	6,45 „

[1]) Verbrennungen waren, da bekannte Reduktionsprodukte erhalten wurden, überflüssig.

27. Der Tetrabromhexacarbonsäureäthylester,



(Bicyklo-[0,1,1]-butan-2,2,4,4-tetracarbonsäureäthylester-1,3-di-dibrom-essigsäureäthylester.)

6,6 g Ester (= $^1/_{100}$ Mol.) wurden in Eisessig gelöst, ein Überschuß von Brom hinzugefügt und in dem oben genannten Apparate im direkten Sonnenlichte zum Sieden erhitzt. Als kein Bromwasserstoff mehr entwich, wurde das Reaktionsgemisch nach dem Neutralisieren mit Natriumcarbonat ausgeäthert und auf dieselbe Weise wie das Dibromprodukt gereinigt. Ausbeute 8,3 g (quantitativ).

Eigenschaften: Der Tetrabromester stellt ein schwach gelbes, nicht destillierbares, äußerst zähes harzähnliches Öl dar, das bei längerem Stehen zu einer glasigen amorphen Masse erstarrt. Permanganat wirkt nicht ein.

Brombestimmung:

0,3025 g Tetrabromester gaben 0,2730 g AgBr = 0,1161 g Br.
0,3252 g Tetrabromester gaben 0,2941 g AgBr = 0,1251 g Br.

	Berechnet für $C_{24}H_{30}O_{12}Br_4$:	Gefunden:	
Br	38,53	38,41	38,49 %

(Im Dunkeln bildet sich auch in eisessigsaurer Lösung nur der Dibromester).

28. Reduktion des Tetrabromhexacarbonsäureesters mit Zinkstaub in eisessigsaurer Lösung.

(Der Hexacarbonsäureester Fp. 71° = Ester der 125°-Säure.)

4,15 g Tetrabromester (= $^1/_{200}$ Mol.) wurden in ca. 100 g Eisessig gelöst, mit Zinkstaub 10 Stunden lang reduziert und das Reduktionsprodukt genau wie das des Dibromesters gewonnen. Ausbeute 2,5 g (fast quantitativ).

Eigenschaften: Das Reduktionsprodukt stellt ein weißes kristallinisches Produkt dar, das scharf bei 71° schmilzt und durch seine Kristallform und seinen Geruch mit dem Ester der 152°-Säure identisch gehalten wird. Eine Verbrennung

bestätigt die gleiche prozentuale Zusammensetzung und somit die tatsächliche Identität.

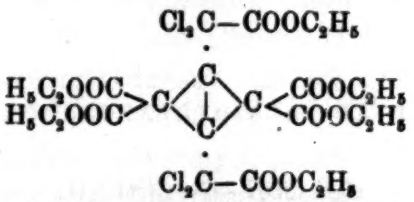
Analyse:

0,1885 g Substanz gaben 0,3866 g CO_2 und 0,1098 g H_2O.
0,1951 g Substanz gaben 0,3996 g CO_2 und 0,1173 g H_2O.

	Berechnet für $C_{24}H_{34}O_{12}$:	Gefunden:	
C	56,00	55,91	55,87 %
H	6,66	6,51	6,72 „.

B. Die Einwirkung von Chlor.

29. Der Tetrachlorhexacarbonsäureester,



(Bicyklo-[0,1,1]-butan-2,2,4,4-tetracarbonsäureäthylester-1,3-di-dichloressigsäureäthylester.)

6,6 g 86%-Ester (= $^1/_{100}$ Mol.) wurden in ca. 100 g Tetrachlorkohlenstoff gelöst und im direkten Sonnenlichte Chlor eingeleitet beim gleichzeitigen Sieden der Flüssigkeit. Salzsäurenebel entwichen in Strömen. Nach ca. 5 Stunden war die Reaktion beendet; der Tetrachlorkohlenstoff war durch absorbiertes Chlor gelbgrün gefärbt. Die Reinigung war am einfachsten, wenn man das Reaktionsgemisch in einer Schale auf dem Wasserbade eindampfte und zum Befreien von Chlor die zähe Masse mit Äther löste und im Vakuum sieden ließ, wodurch das Chlor am raschesten entfernt wurde (Ausbeute quantitativ).

Eigenschaften: Der Tetrachlorester bildet eine vollständig farblose, harzige Masse, die bei langem Stehen glasartig erstarrt. Er läßt sich nicht destillieren.

Chlorgehalt:

0,4571 g Substanz gaben 0,4028 g AgCl = 0,0996 g Cl.
0,4062 g Substanz gaben 0,3586 g AgCl = 0,0887 g Cl.

	Berechnet für $C_{24}H_{30}O_{12}Cl_4$:	Gefunden:	
Cl	21,75	21,79	21,83 %.

30. Reduktion des Tetrachlorhexacarbonsäureesters in eisessigsaurer Lösung zum Hexacarbonsäureester, Schmelzp. 71°.

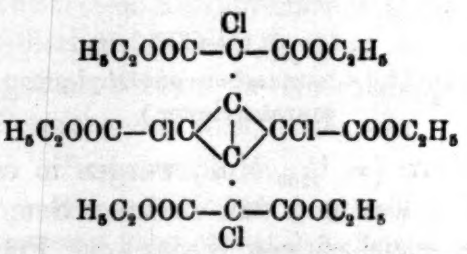
Die Reduktion und die Isolierung des 71°-Esters wurde genau so wie beim Tetrabromester vorgenommen. Die Ausbeute war ebenfalls quantitativ.

Analyse:

0,2002 g Substanz gaben 0,4103 g CO_2 und 0,1171 g H_2O.

	Berechnet für $C_{24}H_{34}O_{12}$:	Gefunden:
C	56,00	55,90 %
H	6,66	6,54 „ .

31. Isomerer Tetrachlorhexacarbonsäureester,



(Bicyklo-[0,1,1]-butan-2,4-dichlor-2,4-dicarbonsäureäthylester-1,3-dimonochlormalonsäureäthylester.)

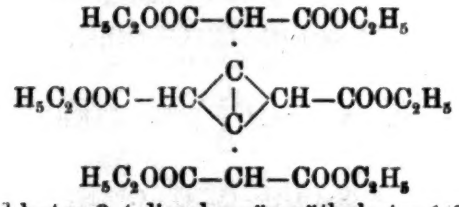
Es wurden 6,6 g 86°-Ester (= $^1/_{100}$ Mol.) in ca. 100 g Tetrachlorkohlenstoff gelöst und wiederum bei Siedetemperatur des Lösungsmittels Chlor eingeleitet, diesmal aber unter gänzlichem Lichtausschluß. Die Reaktion verlief langsamer und beanspruchte ca. 12 Stunden. Das Chlorprodukt entstand in quantitativer Ausbeute, wurde auf die oben genannte Art gereinigt und war in keiner Weise von dem im Sonnenlicht dargestellten Produkte zu unterscheiden.

Analyse:

0,4382 g Substanz gaben 0,3850 g AgCl = 0,0952 g Cl.
0,4409 g Substanz gaben 0,3873 g AgCl = 0,0958 g Cl.

	Berechnet für $C_{24}H_{30}O_{12}Cl_4$:	Gefunden:	
Cl	21,75	21,73	21,72 %.

32. Reduktion des isomeren Tetrachlorhexacarbonsäureäthylesters mit Zinkstaub in eisessigsaurer Lösung zu einem isomeren Hexacarbonsäureäthylester



(Bicyklo[0, 1, 1]-butan-2, 4-dicarbonsäureäthylester-1, 3-dimalonsäureäthylester.)

Das im Dunkeln hergestellte Chlorprodukt wurde genau wie das im Licht gebildete Chlorprodukt mit Zinkstaub in eisessigsaurer Lösung reduziert, isoliert und nach Möglichkeit gereinigt.

Eigenschaften: Dieser Hexacarbonsäureesters stellt ein farbloses, ziemlich leichtflüssiges Öl dar, das in den üblichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Petroläther und Ligroin leicht löslich ist. Es entfärbt Permanganat momentan, mit Natriumäthylat tritt Gelbfärbung auf. Es läßt sich nicht destillieren.

Analyse:

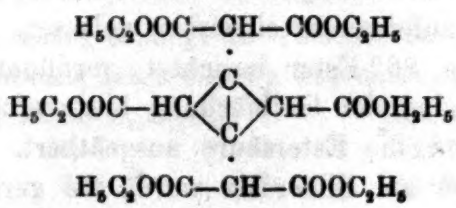
0,2011 g Substanz gaben 0,4113 g CO_2 und 0,1224 g H_2O.
0,1982 g Substanz gaben 0,4058 g CO_2 und 0,1212 g H_2O.

	Berechnet für $C_{24}H_{34}O_{12}$:	Gefunden:	
C	56,00	55,79	55,84 %
H	6,66	6,80	6,83 „ .

Molekulargewicht
(Siedepunktserhöhung in Essigester).

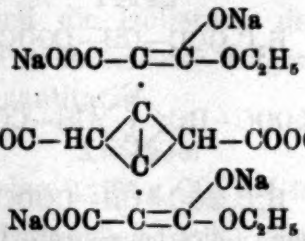
Lösungsmittel	Substanz	Δ	x	M gef.	M ber.
13,55 g	0,5021 g	0,198°	26,1	488	514

F. Untersuchung des isomeren (flüssigen) Hexacarbonsäureesters,



33. Die Einwirkung von Natriumäthylat auf den flüssigen Hexacarbonsäureester.

a) Die schwefelgelbe Tetranatriumverbindung,



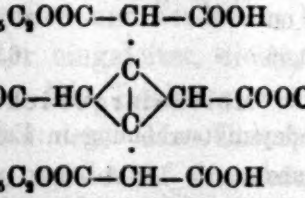
2,6 g flüssiger Ester wurden in ca. 25 ccm Äther gelöst und 0,48 g Natrium als Natriumäthylatlösung hinzugefügt. Sofot trat eine Gelbfärbung auf (Chromatfarben). Nach ca. 10 Minuten wurde das Reaktionsgemisch in Petroläther geschüttet, wobei die gelbe Natriumverbindung flockig ausfiel, rasch filtriert, mit Ätherpetroläther gewaschen und über Natronkalk und Schwefelsäure getrocknet.

Die Natriumbestimmung ergab:

0,5860 g Substanz gaben 0,3072 g Na_2SO_4 = 0,0996 g Na.
0,5082 g Substanz gaben 0,2661 g Na_2SO_4 = 0,0863 g Na.

	Berechnet für $C_{20}H_{22}O_{12}Na_4$:	Gefunden:	
Na	16,88	17,00	16,97 %.

b) Die Tetraesterdicarbonsäure (isomer der 152°-Säure),



(Bicyklo-[0,1,1]-butan-2,4-dicarbonsäureäthylester-1,3-di-malonsemiestersäure.)

Es wurden wiederum 2,6 g flüssiger Ester und 0,48 g Natrium als Natriumäthylat in alkoholischer Lösung ca. zehn Minuten lang aufeinander einwirken gelassen. Sodann wurde, wie schon beim 86°-Ester berichtet, verdünnte Salzsäure bis zum Verschwinden der Gelbfärbung hinzugefügt, der Alkohol abdestilliert und die Estersäure ausgeäthert. Durch wiederholtes Ausfällen als Silbersalz wurde sie gereinigt; die freie

Säure stellt eine leichtbewegliche Flüssigkeit vor, die alkalische Permanganatlösung momentan entfärbt.

Vollständig analysiert wurde das Silbersalz:

0,3572 g Substanz gaben 0,1522 g AgCl = 0,1146 g Ag.
0,3415 g Substanz gaben 0,1454 g AgCl = 0,1095 g Ag.
0,3326 g Substanz gaben 0,4367 g CO_2 und 0,1107 g H_2O.
0,3298 g Substanz gaben 0,4328 g CO_2 und 0,1077 g H_2O.

	Berechnet für $C_{20}H_{24}O_{12}Ag_2$:	Gefunden:	
C	35,71	35,81	35,78 %
H	3,60	3,72	3,65 „
Ag	32,11	32,08	32,06 „.

34. Die Verseifung des flüssigen Hexacarbonsäureesters mit Salzsäure.

5,2 g Ester ($^1/_{100}$ Mol.) wurden mit konzentrierter Salzsäure verseift. Nach ca. 4 Stunden war keine Kohlensäureabspaltung mehr zu beobachten. Da keine feste Säure auskristallisierte, so wurde auf dem Wasserbade die Salzsäure abgedunstet. Der Rückstand, ein zähes braunes Öl, wurde im Vakuum über Natronkalk getrocknet und vollständig von Salzsäure zu befreien gesucht, was aber infolge der Zähigkeit der Säure schwer zu gelingen schien. Deshalb wurde der gesamte Rückstand in Wasser gelöst und zunächst durch Kochen mit Tierkohle entfärbt. Sodann wurde mit Salpetersäure angesäuert, daß die Lösung ungefähr 2% HNO_3 enthielt. Diese saure Lösung wurde mit Silbernitrat versetzt, wobei die noch anwesende Salzsäure gefällt wurde. Nach dem Abfiltrieren wurde vorsichtig mit Ammoniak neutralisiert, wobei das Silbersalz der organischen Säure als flockiger, rein weißer Niederschlag ausfiel. Die explosiven Eigenschaften des Salzes und die stürmische Reaktion mit Jodalkyl ließen auf die Säure $C_{10}H_{10}O_8$ schließen. Es wurde deshalb das Silbersalz in Äther mit Schwefelwasserstoff zersetzt und auch tatsächlich eine amorph erstarrende Säure, die alkalisches Permanganat momentan entfärbte, erhalten. (Ausbeute 0,3 g.)

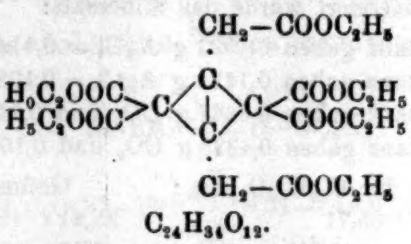
Eine Verbrennung bestätigt das Vorliegen der Säure $C_{10}H_{10}O_8$.

0,2531 g Substanz gaben 0,4304 g CO_2 und 0,0917 g H_2O.

	Berechnet für $C_{10}H_{10}O_8$:	Gefunden:
C	46,51	46,37 %
H	3,88	4,05 „.

G.

35. Die Molekularrefraktion des Hexaesters. Smp. 71°.



$C_{24}H_{34}O_{12}$.

Nachdem der Zusammenhang der einzelnen Substanzen sichergestellt war (Tabelle S. 345), war für die optische Untersuchung der Stoff am geeignetsten, der ein möglichst geringes Molekulargewicht besaß und sich sehr rein darstellen ließ. Das weitgehendste Abbauprodukt, die Säure $C_{10}H_{10}O_8$, konnte also ihrer amorphen, stark hygroskopischen Eigenschaften wegen nicht in Betracht kommen. Das nächst höhere Molekulargewicht zeigte die Tetraesterdicarbonsäure Smp. 152°; hier aber konnte wegen des nicht zu entfernenden Kristallwassers als Lösungsmittel nur Wasser genommen werden. Es wurde versucht, durch vorsichtiges Erwärmen auf 60° eine ungefähr 4prozent. Lösung darzustellen; beim Abkühlen auf 20° kristallisierte aber der größte Teil wieder aus, so daß auch diese Substanz nicht zu verwerten war. Das nächst höhere Molekulargewicht kam dem 71°-Ester zu; da sich dieser durch besonders gute Kristallisationsfähigkeit und Löslichkeit in allen üblichen organischen Lösungsmitteln auszeichnete, so wurde dieser Ester zur Untersuchung verwandt. Als Lösungsmittel wurde Benzol (thiophenfrei, kristallisierbar) gewählt.

Es wurden 0,4690 g Ester in 7,0091 g Benzol gelöst, die Lösung war somit 6,2714 prozent. Die Dichte des Benzols und der Esterlösung wurden mit dem Ostwaldschen Pyknometer bestimmt.

Es wurden gefunden:

für Benzol $S = d_{19,5^\circ} = 0{,}87887$,
für die Esterlösung $S = d_{19,5^\circ} = 0{,}89109$.

Der Brechungsindex wurde mit dem Pulfrichschen Totalrefraktometer für die Linien *C*, *D*, *F*, d. h. für Natriumlicht und die beiden Wasserstofflinien gemessen.

Es wurde gefunden:

für Benzol: $C = 37^\circ\ 48'$ $n_C^{19,5^\circ} = 1{,}49641$,
$D = 37^\circ\ 54'$ $n_D^{19,5^\circ} = 1{,}50114$,
$F = 38^\circ\ 10'$ $n_F^{19,5^\circ} = 1{,}51303$.

für die Esterlösung: $C = 38^\circ\ 20'$ $n_C^{19,5^\circ} = 1{,}49338$,
$D = 38^\circ\ 28'$ $n_D^{19,5^\circ} = 1{,}49795$,
$F = 38^\circ\ 46'$ $n_F^{19,5^\circ} = 1{,}50965$.

Bezeichnen nun n_1 und d_1 den Brechungsindex und die Dichte der benzolischen Esterlösung, n_2 und d_2 die des Lösungsmittel, n und d den unbekannten Brechungsindex und die unbekannte Dichte des Esters und p den Prozentgehalt der Lösung an Ester, so berechnet sich die spezifische Refraktion des Esters nach der „n^2-Formel" (Lorenz-Lorentzsche Formel) folgendermaßen:

$$\frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} \cdot \frac{1}{d_1} = \frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 2} \cdot \frac{1}{d_2} \cdot \frac{100 - p}{100} + \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d} \cdot \frac{p}{100}$$

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d} = \text{spezifische Refraktion} = 0{,}23376.$$

Da das Molekulargewicht den Wert 514,258 hat, beträgt die Molekularrefraktion des Esters **120,213** (für Natriumlicht).

Für den Ester $C_{24}H_{34}O_{12}$ ergibt sich nach den von Conrady[1]) für Natriumlicht berechneten Atomrefraktionen

$C_{24}H_{34}O_{12} = 118{,}606$ und $C_{24}H_{34}O_{12} \mid = = 120{,}307$.

Für die *C*-Linie beträgt die Molekularrefraktion[2]) 119,720, während sich nach den Landoltschen Tabellen folgende zwei Werte berechnen:

$C_{24}H_{34}O_{12} = 117{,}266$ und $C_{24}H_{34}O_{12} \mid = = 119{,}102$.

---

[1]) Z. physik. Chem. **3**, 210 ff.; Landolt, Physikal. Tabellen.

[2]) Daß dieser Wert weniger genau stimmt, hat sicher seinen Grund darin, daß das dichte Spektrum des Wasserstoffes die beiden charakteristischen Linien sehr schwer einstellen ließ.

Darstellung von Kohlenwasserstoffen, Säuren, Säureamiden und Thiophenen durch Einwirkung von Schwefelammonium auf fettaromatische Ketone;

von

C. Willgerodt und Theodor Scholtz.

Die in dieser Abhandlung verzeichneten Arbeiten haben wir bereits im Jahre 1903 und 1904 ausgeführt; sie unterscheiden sich von denen, über die der eine von uns im Verein mit Merk[1]) und Hambrecht[2]) veröffentlicht hat, dadurch, daß wir die Ketone mit farblosem Schwefelammonium ohne Zusatz von Schwefel in Autoklaven erhitzten.

Vorversuche zur Verbesserung der Arbeitsmethode.

a) Versuche, die Verbesserung der Darstellung des Schwefelammoniums betreffend.

Nach Lobry de Bruyn[3]) nimmt Methylalkohol weit mehr Ammoniak auf als Äthylalkohol. Aus diesem Grunde wurde von uns zur Darstellung des festen Schwefelammoniums absoluter Methylalkohol angewandt, den wir zunächst mit Ammoniak und darauf mit Schwefelwasserstoff sättigten. Die Ausbeute an Schwefelammonium, die wir auf diesem Wege erzielten, war viel größer als die, welche man bei Anwendung von Äthylalkohol erhält.

b) Versuche über die Ausführung der Willgerodtschen Reaktion im Autoklaven.

Um ein rationelles Arbeiten mit Autoklaven auszuführen, mußten zunächst Versuche zweierlei Art angestellt werden: 1. mußte ermittelt werden, welches Metall gegen Schwefelammonium bei hohem Druck am widerstandsfähigsten ist;

---

[1]) Dies. Journ. [2] 80, 192 (1909).
[2]) Daselbst 81, 74 (1910).
[3]) Ber. 10, 728; 26, 268.

2. mußte festgestellt werden, welcher Druck sich bei der zu vollziehenden Reaktion bei Anwendung bestimmter Materialquantitäten bildet, ob also der zur Anwendung gelangende Autoklav imstande wäre, einen solchen Druck auszuhalten. Bei den diesbezüglichen Versuchen stellte sich heraus, daß sich in bezug auf die Widerstandsfähigkeit gegen Schwefelammonium das Blei am besten eignet; es wird von Schwefelammonium nur oberflächlich angegriffen. Aus diesem Grunde wurde der von uns zur Anwendung gelangende Kupferautoklav mit einer 3 mm dicken Bleiplatte ausgefüttert. Die Berührungsstellen der Metalle wurden mittels eines Knallgasgebläses gelötet. Die Dichtung des Autoklaven geschah mit einer 5 mm dicken Bleiplatte. Auf diese Weise wurde es erreicht, daß das Kupfer des Autoklaven mit dem Schwefelammonium nicht in Berührung kam. Da die beim Erhitzen des Autoklaven erforderliche Temperatur nur auf 230° steigt, so ist das Schmelzen des Bleies ausgeschlossen.

Um den Druck zu bestimmen, den der Autoklav aushalten sollte, wurde der bei der Reaktion entstehende Druck nach einer von Reychler[1]) zur Bestimmung des Druckes in Einschlußröhren gegebenen Methode gemessen. Es wurden zu diesem Zwecke 3 g Acetophenon, 3 ccm Wasser und 5 g festes, farbloses Schwefelammonium mit dem Druckapparat in eine Glasröhre eingeschmolzen und in einem schräg aufgestellten Bombenofen auf 230° erhitzt. Auf Grund der von uns festgestellten, nötigen Daten berechnet sich nach einer von Reychler gegebenen Formel, daß bei 230° in der Röhre ein Druck von 41 Atm. herrschte. — Da das Volumen der Glasröhre, in der die Druckbestimmung ausgeführt worden war, 92 ccm betrug, der Autoklav aber eine Kapazität von 1750 ccm besaß, so durften im letzteren 60 g Keton, 60 ccm Wasser und 100 g festes Schwefelammonium auf einmal erhitzt werden; denn der Autoklav war auf einen Druck von 75 Atm. geprüft worden. — Tatsächlich hat sich diese von uns angewandte Arbeitsmethode bewährt. Nach unserer Ansicht sind durch dieselbe die technischen Schwierigkeiten für spätere Versuche dieser Art behoben.

---

[1]) Ber. 20, 2461.

Versuche zur Darstellung von Thiophenderivaten.

a) Versuche mit Aryl-methylketonen.

1. Versuche mit Acetophenon.

Der Vollständigkeit halber wiederholten und vervollkommneten wir die Arbeit, die der eine von uns bereits mit Merk ausgeführt hatte und fanden, daß neben 20% Thiophenkörpern 25% Phenylacetamid, 6% Phenylessigsäure und 8% Äthylbenzol erhalten werden, wenn man je 3 g Acetophenon, 3 ccm Wasser und 5 g festes Schwefelammonium ohne Zusatz von Schwefel 6 Stunden lang im Autoklaven auf 215° erhitzt. — Das Reaktionsgemisch wurde mit Wasser aufgenommen und mit Wasserdampf destilliert. Es geht dabei ein stark nach Schwefelverbindungen riechendes Öl über, das nach wiederholtem Fraktionieren den unangenehmen Geruch fast gänzlich verliert und konstant bei 134° siedet. Durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure ging die Substanz in Benzoësäure vom Schmelzp. 121° über. Unter den oben angeführten Bedingungen war also das Acetophenon durch das farblose Schwefelammonium zum Teil zu Äthylbenzol reduziert worden.

	Berechnet für C_8H_{10}:	Gefunden:
C	90,56	90,42 %
H	9,43	9,43 „ .

Der hinterbleibende Rückstand, von dem das Äthylbenzol abdestilliert war, wurde, um das noch vorhandene Schwefelammonium zu zerstören, angesäuert und darauf so lange mit Wasser ausgekocht, bis das in heißem Wasser lösliche Phenylacetamid und die Phenylessigsäure vollständig ausgezogen waren Die gesammelten Filtrate wurden nach dem Alkalischmachen ausgeäthert und so das Amid von dem Salz der Säure getrennt. Die rückständige Flüssigkeit wurde mit Säure versetzt und die frei gewordene Phenylessigsäure mit Äther ausgezogen. Nach dem Reinigen mit Tierkohle lag der Schmelzpunkt des Phenylacetamids bei 155°, der der Phenylessigsäure bei 76°.

Der in heißem Wasser unlösliche Rückstand, aus dem die beiden vorigen Körper ausgezogen waren, bestand aus den beiden isomeren Diphenylthiophenen und Schwefel. Zur Reinigung wurden die Thiophene zunächst in alkoholischer Lösung mit Tierkohle

und darauf mit Bleiacetat gekocht. Beim Einengen des Filtrats gelang es, die isomeren Verbindungen durch fraktionierte Kristallisation von einander zu trennen. Das in Alkohol leichter lösliche 2,4-Diphenylthiophen zeigte den Schmelz. 122°, das gelbliche 2,5-Diphenylthiophen schmolz bei 150°.

Um den Druck im Autoklaven zu vermindern, bearbeiteten wir in demselben eine Reihe von Ketonen mit festem, farblosen Schwefelammonium ohne Wasser- und Schwefelzusatz. Das Resultat dieser Versuche war, daß sich auch unter diesen Bedingungen nicht nur Thiophene, sondern auch Säureamide und Säuren bilden. Der Schwefel, ohne den man sich die Reaktion nicht zu erklären vermag, entstammt dem Schwefelwasserstoff des Schwefelammoniums, der nicht nur durch den im Autoklaven vorhandenen Luftsauerstoff, sondern auch durch das anwesende Keton zu Wasser und Schwefel oxydiert wird.

2. Versuche mit p-Tolylmethylketon.

Auch in diesem Falle wurden wieder 3 g Keton mit 5 g farblosem Schwefelammonium 6 Stunden lang auf 215° im Autoklaven erhitzt, und das Reaktionsprodukt nach dem Wasserzusatz mit Wasserdampf destilliert. Hierbei ging ein Öl über, das sich als das 1,4-Methyläthylbenzol erwies. Nachdem durch Auskochen mit Wasser die entstandene Tolylessigsäure (Schmelzp. 91°) und deren Amid (Schmelzp. 184°) ausgezogen waren, wurde der in Wasser unlösliche Rückstand in Alkohol gelöst, mit Tierkohle gekocht und auf diese Weise der vorhandene freie Schwefel entfernt. Die so erhaltenen und gereinigten isomeren Thiophene wurden durch fraktionierte Kristallisation aus Alkohol von einander getrennt. Die in Alkohol leichter lösliche Verbindung schmilzt bei 145° und kristallisiert in schönen, gelblichen Blättern; sie wurde von dem einen von uns bereits im Verein mit Hambrecht dargestellt, aber nicht analysiert. Die jetzt ausgeführten Analysen ergaben die folgenden Daten:

	Berechnet für $C_{12}H_{10}S$:	Gefunden:
C	81,81	81,51 %
H	6,06	6,19 „
S	12,12	12,14 „.

Der zweite, in Alkohol schwerer lösliche Körper, das 2,5-Di-p-tolylthiophen Hollemans, hatte den Schmelzp. 166° und kristallisierte in glänzenden, weißen Blättchen.

	Berechnet für $C_{18}H_{16}S$:	Gefunden:
C	81,81	81,69 %
H	6,06	6,2 „
S	12,12	12,19 „.

Die Ausbeute an reinen Thiophenderivaten betrug in diesem Falle 20%, die an Tolylacetamid 25%, an Tolysessigsäure 6% und an Kohlenwasserstoff 8%. Die Ausbeute an Säure und besonders an Säureamid fällt somit, wenn man den Schwefelzusatz bei der Reaktion unterläßt, weit geringer aus.

3. Versuche mit Methyl-p-xylylketon.

Um zu sehen, ob bei der Einwirkung von farblosem, trocknem Schwefelammonium ohne Schwefelzusatz aus dem Xylylmethylketon Thiophenderivate entstehen hönnen, wurden 30 g desselben mit 50 g farblosem Schwefelammonium im Autoklaven erhitzt. — Beim Destillieren des Reaktionsproduktes mit Wasserdampf ging der durch Reduktion entstandene Kohlenwasserstoff in Form eines Öles über, dessen Hauptfraktion den Siedepunkt des 1,4,2-Dimethyläthylbenzols, $C_6H_3.CH_3^{(1)}.CH_3^{(4)}.C_2H_5^{(2)}$, 183°—184°, zeigte. Durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure ging es in p-Xylylsäure über. — Nachdem aus dem hinterbliebenen Rückstande mit warmem Wasser das Amid der Xylylessigsäure vom Schmelzp. 183° und Spuren von Xylylessigsäure ausgezogen waren, wurde der Rückstand in Alkohol gelöst und auf Thiophene geprüft. Diese Untersuchung ergab, daß dieselben nicht vorhanden waren. — Wir gingen hierauf zu Versuchen mit Ketonen über, die mehr als 2 Alkylgruppen am aromatischen Kern enthalten.

4. Versuche mit Methylmesitylketon, $(CH_3)_3C_6H_2.CO.CH_3$.

Nach der Behandlung dieses Ketons mit farblosem, trocknem Schwefelammonium im Autoklaven lieferte das Reaktionsprodukt beim Destillieren mit Wasserdampf das 2-Äthyl-1,3,5-trimethylbenzol vom Siedep. 212°—214°. Nachdem die Mesitylessigsäure (Schmelzp. 164°) und deren Amid (Schmelzp. 208°)

aus dem harzigen Rückstande mit Wasser ansgezogen waren, konnten Thiophene nicht daraus gewonnen werden.

5. Versuche mit α-Naphtyl-methylketon, $C_{10}H_7.CO.CH_3$.

30 g dieses Ketons wurden mit festem Schwefelammonium erhitzt. Bei der Behandlung des Reaktionsgemisches mit Wasserdampf ging α-Äthylnaphtalin vom Siedep. 251°—252° über. Aus dem harzigen Rückstande wurde durch Auskochen mit Wasser das α-Naphtylacetamid entfernt. Ein Thiophenderivat konnte aber nicht nachgewiesen werden.

b) Versuche mit Aryl-äthylketonen.

Versuche mit Äthyl-phenylketon, $C_6H_5.CO.CH_2.CH_3$.

30 g dieses Ketons wurden mit wasserfreiem Schwefelammonium unter Druck erhitzt und das Reaktionsprodukt darauf mit Wasserdampf destilliert. Das dabei übergehende Propylbenzol hatte einen Siedepunkt von 157°. Nachdem aus dem Rückstande mit Wasser das Amid der Phenylpropionsäure (Schmelzp. 104°) und die Phenylpropionsäure (Schmelzpunht 48,5°) extrahiert waren, bestand der Rest vorzüglich aus unverändertem Keton. Ein Thiophen befand sich nicht darin.

Nach diesem Versuch haben wir es aufgegeben, Thiophenderivate aus Ketonen mittels Schwefelammonium darzustellen

Die Resultate unserer bisherigen Versuche über die Einwirkung von festem, farblosem Schwefelammonium auf fettaromatische Ketone bei höherer Temperatur sind also die folgenden:

1. Unter den gegebenen Bedingungen bilden sich durch Reduktion der Methyl- und Äthylketone in allen Fällen die des Ketonen entsprechenden Kohlenwasserstoffe.

2. Es bilden sich in allen Fällen Säureamide und in weit geringerer Ausbeute auch Säuren, welche die gleiche Kohlenstoffatomzahl wie die Ketone besitzen.

3. Thiophenderivate entstehen nur bei Anwendung von Methylphenylketon und Methyl-tolylketon.

4. Komplizierte aliphatische sowie auch aromatische Radikale in den Ketonen verhindern die Thiophenbildung. Der Reaktion in diesem Sinne sind also nach zwei Richtungen hin Grenzen gezogen.

Versuche zur Umwandlung von p-Pseudocumylalkylketonen in Säuren und Säureamide nach der Willgerodtschen Reaktion.

1. Versuche mit Methyl-p-pseudocumylketon, $(CH_3)_3^{(1,2,4)}C_6H_2^{(5)}.CO.CH_3$.

Dieses von Claus und Schmidt[1]) untersuchte Keton wurde mit Hilfe der Friedel-Craftsschen Reaktion durch Eintropfen eines äquimolekularen Gemisches von Pseudocumol und Acetylchlorid auf Aluminiumchlorid, das mit Schwefelkohlenstoff bedeckt war, in fast quantitativer Ausbeute erhalten. Durch Ausfrieren bildeten sich helle Prismen des Ketons, die bei ca. 10° schmolzen.

Da bei den früheren Arbeiten des einen von uns beim Erhitzen von fettaromatischen Ketonen zur Erlangung von Säuren und Säureamiden immer ein Zusatz von freiem Schwefel angewandt wurde, der oft infolge der dadurch erhöhten Oxydationsfähigkeit über die beabsichtigte Reaktion hinaus führte, so wurde bei unseren jetzigen Versuchen — wenngleich die Ausbeuten geringer ausfallen — von einem Zusatz von Schwefel uud Wasser abgesehen.

Wurden je 30 g des Ketons mit 50 g Schwefelammonium im Autoklaven erhitzt, so stellte die Reaktionsmasse längliche, weiße, mit einem braunen Harz vermischte Nadeln dar. Dieser Inhalt des Autoklaven wurde mit Wasser versetzt und der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Es ging hierbei das schon bekannte 5-Äthyl-1,2,4-trimethylbenzol über, das nach dem Reinigen einen Siedepunkt von 206°—208° zeigte. Der hinterbleibende Rückstand wurde mit Salzsäure versetzt und das noch vorhandene Schwefelammonium zerstört. Mit Wasser wurde alsdann die feste Masse so lange ausgekocht, bis Amid und Säure vollständig ausgezogen waren. Der nun noch hinter-

[1]) Dies. Journ. [2] 41, 509.

bleibende Rückstand bestand aus unverändertem Keton, Schwefel und Harz. — Die gesammelten Filtrate wurden alkalisch gemacht und das Amid ausgeäthert. Nach dem Übersäuern der wäßrigen Flüssigkeit wurde auch die Säure in Äther aufgenommen. Beide Körper wurden durck Kochen ihrer wäßrigen Lösungen mit Tierkohle und durch Umkristallisieren aus Wasser gereinigt. Sie zeigten dann die von G. Naß[1]) beobachteten Schmelzpunkte: das Amid schmolz bei 174°, die Pseudocumylessigsäure bei 118°. — Die Ausbeute betrug 15% an Amid und 7% an Säure. Diese und die früher erhaltenen Ausbeuten bei Bearbeitung einfacher Ketone zeigen deutlich, daß kompliziertere aromatische Reste des Ketons auf die Reaktion von Einfluß sind. Während bei derselben Arbeitsmethode aus Acetophenon 25% Phenylacetamid und 6% Phenylessigsäure erhalten wurden, und Tolylmethylketon 25% Tolylacetamid und 6% Tolylessigsäure, Xylylmethylketon 28% Xylylacetamid und 5% der Säure lieferten, wurden bei Verwendung von Pseudocumyl-p-methylketon nur 15% Amid und 7% Säure gewonnen.

2. Versuche mit Äthyl-p-pseudocumylketon, $(CH_3)_3^{(1,2,4)}C_6H_2^{(5)}.CO.C_2H_5$.

Unter der Leitung von Claus wurde dieses Keton von C. Jörns[2]) im Jahre 1891 im hiesigen Laboratorium dargestellt. Es wird in fast quantitativer Ausbeute erhalten, wenn man ein äquimolekulares Gemisch von Pseudocumol und Propionylchlorid auf mit Schwefelkohlenstoff übergossenes Aluminiumchlorid tropfen läßt.

Nachdem dieses Keton mit festem Schwefelammonium erhitzt worden war, konnte bei der Destillation mit Wasserdampf aus dem Reaktionsprodukt nur wenig eines Öles übergetrieben werden, das, wie aus analogen Versuchen zu schließen ist, nur das 5-Propyl-1,2,4-trimethylbenzol sein kann. Wegen der geringen Ausbeute mußte von einer Analyse dieses Körpers abgesehen werden. Der im Kolben verbleibende Rückstand wurde mit verdünnter Salzsäure gekocht und das entstandene Amid

[1]) Freiburger Dissertation 1889.
[2]) Freiburger Dissertation 1891.

und die Säure öfters mit Wasser extrahiert. Die gesammelten Filtrate wurden vereinigt und aus ihnen das Säureamid und die Säure abgeschieden. Die Ausbeute an Säureamid betrug 6 %. Die Säure wurde nur in Spuren gewonnen.

Das β-p- Pseudocumylpropionsäureamid,

$$(CH_3)_3^{(1,2,4)}C_6H_2^{(5)}.CH_2.CH_2.CO_2.NH_2,$$

erhält man durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Wasser in kleinen, weißen Blättchen. Es ist in Alkohol, Äther und heißem Wasser ziemlich leicht löslich; sein Schmelzpunkt liegt bei 157°.

	Berechnet für $C_{12}H_{17}ON$:	Gefunden:
N	7,31	7,48 %.

β-p-Pseudocumylpropionsäure,

$$(CH_3)_3^{(1,2,4)}C_6H_2^{(5)}.CH_2.CH_2.CO_2H,$$

wurde aus den Amide dargestellt, was sehr glatt gelingt, wenn man dasselbe in salzsaurer Lösung diazotiert und das Reaktionsgemisch zum Kochen erhitzt. Aus Wasser kristallisiert die Säure in kleinen, weißen Blättchen; sie besitzt den Schmelzpunkt 92°. In Alkohol, Äther und heißem Wasser löst sie sich leicht auf.

	Berechnet für $C_{12}H_{16}O_2$:	Gefunden:
C	75,00	74,81 %
H	8,33	8,51 „.

Das Baryumsalz, $[(CH_3)_3C_6H_2.CH_2.CH_2.CO_2]_2Ba + H_2O$, entsteht durch längeres Kochen einer Lösung der Säure mit Baryumcarbonat. Es kristallisiert aus sehr konzentrierter Lösung in Form kleiner, weißer Blättchen, die sich in Wasser leicht lösen.

	Berechnet für $C_{24}H_{30}O_4Ba + H_2O$:	Gefunden:
H_2O	3,55	3,46 %
	Berechnet für $C_{24}H_{30}O_4Ba$:	Gefunden:
Ba	26,39	26,07 %.

Das Silbersalz wird aus der Lösung des Baryumsalzes mit Silbernitrat als weißer, käsiger Niederschlag ausgefällt.

	Berechnet für $C_{12}H_{15}O_2Ag$:	Gefunden:
Ag	36,12	36,12 %.

3. Versuche mit n-Propyl-p-pseudocumylketon, $(CH_3)_3C_6H_2.CO.CH_2.CH_2.CH_3$.

Auch dieses Keton wurde von C. Jörns im hiesigen Laboratorium untersucht. Man erhält es durch Eintröpfeln eines Gemisches, bestehend aus 38 g n-Butyrylchlorid und 41 g Pseudocumol, auf durch Schwefelkohlenstoff bedecktes Aluminiumchlorid in fast quantitativer Ausbeute.

30 g dieses Ketons wurden mit 50 g festem Schwefelammonium im Autoklaven 6 Stunden lang auf 200° erhitzt. Eine höhere Temperatur führte zur Verharzung des Ketons. Beim Destillieren des Autoklaveninhalts mit Wasserdampf gingen nur Spuren eines Öles über, das nicht näher untersucht werden konnte. Der Rückstand wurde mit Salzsäure übersäuert und vollständig mit Wasser ausgekocht. Aus den gesammelten Filtraten wurden dann das Amid und die Säure nach dem früher beschriebenen Verfahren getrennt. — Die Ausbeute an Säureamid beträgt 6 %; von der Säure wurden nur Spuren erhalten. Der größte Teil des Ketons war verharzt.

Das γ-p-Pseudocumyl-n-buttersäureamid, $(CH_3)_3^{(1,2,4)}C_6H_2^{(5)}.CH_2.CH_2.CH_2.CO.NH_2$, wird nach dem Reinigen mit Tierkohle und mehrmaligem Umkristallisieren aus Wasser in Form kleiner, weißer Nadeln gewonnen, die in Alkohol und Äther leicht, in Wasser dagegen schwer löslich sind. Sein Schmelzpunkt liegt bei 153°.

	Berechnet für $C_{13}H_{19}ON$:	Gefunden:
N	6,79	6,93 %.

γ-p-Pseudocumyl-n-buttersäure, $(CH_3)_3C_6H_2.CH_2.CH_2.CH_2.CO_2H$, stellten wir durch Diazotieren der salzsauren Lösung des Amids dar, indem wir das Reaktionsgemisch eine Zeitlang kochten. Durch Umkristallisieren aus Wasser wird diese neue Säure in kleinen, weißen Blättchen erhalten; sie schmilzt bei 71°. In Alkohol und Äther ist sie leicht, in warmem Wasser aber nur in geringen Mengen löslich.

	Berechnet für $C_{13}H_{18}O_2$:	Gefunden:
C	75,72	75,95 %
H	8,76	9,14 „.

Das Baryumsalz wird durch Kochen der wäßrigen Lösung der Säure mit Baryumcarbonat gewonnen. Es kristallisiert aus der konzentrierten Lösung in kleinen, sehr leicht in Wasser löslichen Nadeln.

	Berechnet für $C_{26}H_{34}O_4Ba$:	Gefunden:
Ba	25,04	24,84 %.

Das Silbersalz fällt aus dem Baryumsalz durch Zusatz von Silbernitrat in Form eines weißen, käsigen Niederschlags.

	Berechnet für $C_{13}H_{17}O_2Ag$:	Gefunden:
Ag	34,29	34,62 %.

4. Versuche mit Isopropyl-p-pseudocumylketon, $(CH_3)_3C_6H_2 . CO . CH(CH_3)_2$.

Dieses von K. Lemer[1]) dargestellte Keton wird in sehr guter Ausbeute erhalten, wenn 38 g Isobutylylchlorid und 41 g Pseudocumol in einer Lösung von Schwefelkohlenstoff auf Aluminiumchlorid getropft werden.

30 g des Ketons wurden mit 50 g Schwefelammonium erhitzt. Im Autoklaven befand sich alsdann eine dickflüssige, zähe, verharzte Masse vor, aus der beim Auskochen mit Wasser nur ca. $^1/_2$ % Amid und keine Säure ausgezogen werden konnte.

p-Pseudocumylisobuttersäureamid,
$(CH_3)_3C_6H_2 . CH_2 . CH(CH_3 . CO . NH_2)$,
ist durch Kochen mit Tierkohle von Verunreinigungen zu befreien und mehrmals aus Wasser umzukristallisieren. Es kristallisiert in kleinen, weißen Blättchen, die in Alkohol und Äther leicht, in heißem Wasser schwer löslich sind. Schmelzpunkt 158°.

	Berechnet für $C_{13}H_{19}ON$:	Gefunden:
N	6,79	6,87 %.

Da 60 g Keton nur eine geringe Menge des Amids lieferten, war es uns unmöglich, die dazu gehörige Säure darzustellen.

5. Versuche mit p-Pseudocumylisobutylketon, $(CH_3)_3C_6H_2 . CO . CH_2 . CH(CH_3)_2$.

Dieses bis jetzt noch nicht dargestellte Keton wurde analog den vorhergehenden nach der Friedel-Craftsschen Synthese

[1]) Freiburger Dissertation 1889.

dargestellt. 48 g Isovalerylchlorid und 48 g Pseudocumol wurden in Schwefelkohlenstoff gelöst und langsam auf Aluminiumchlorid getröpfelt. Die Ausbeute des sich hierbei bildenden Ketons ist quantitativ. Es ist ein stark lichtbrechendes, etwas gelb gefärbtes Öl, das bei 282° siedet und sich in organischen Lösungsmitteln leicht löst.

	Berechnet für $C_{14}H_{20}O$:	Gefunden:
C	82,35	82,23 %
H	9,8	10,25 „.

Zur weiteren Charakterisierung dieser Verbindung wurde ihre Phenylhydrazon dargestellt.

Das Phenylhydrazon des p-Pseudocumylisobutylketons,

$$(CH_3)_3C_6H_2.C(=N-NH.C_6H_5).CH_2.CH(CH_3)_2,$$

wurde durch Schütteln äquimolekularer Mengen des Ketons und des freien Phenylhydrazins in einer 50prozent. Essigsäurelösung gewonnen. Beim Abkühlen mittels einer Kältemischung fiel es als eine derbe, zähe Masse aus, die beim Abpressen auf einem Tonteller kleine, weiße Prismen zurückließ. Aus Eisessig umkristallisiert, stellt das Hydrazon glänzende, weiße Blättchen dar, die sich bei der Bestimmung des Schmelzpunktes zersetzen. In Alkohol und Äther löst es sich leicht. Bei längerem Stehen zersetzt es sich.

	Berechnet für $C_{20}H_{26}N_2$:	Gefunden:
N	9,53	9,27 %.

Um das Keton in das Säureamid und die Säure überzuführen, wurden zwei Versuche ausgeführt.

1. 30 g des Ketons wurden mit 50 g festem Schwefelammonium im Autoklaven auf 190° erhitzt. Das Reaktionsprodukt war bei dieser Temperatur schon stark verharzt; beim Auskochen mit Wasser konnten aus demselben nur Spuren eines weißen Körpers isoliert werden.

2. 30 g des Ketons wurden mit 50 g Schwefelammonium nur auf 180° erhitzt. Bei der Verarbeitung der Reaktionsmasse wurde festgestellt, daß sie vorwiegend aus unverändertem und verharztem Keton bestand. Durch Auskochen mit Wasser konnten ans ihr nur geringe Mengen einer in Blättchen kri-

stallisierenden Substanz erhalten werden, die bei 158° schmolz. Da dieselbe stickstoffhaltig war, so muß sie wohl als das Amid der p-Pseudocumylisovaleriansäure angesprochen werden.

Es war somit konstatiert worden, daß die Reaktionsfähigkeit der Pseudocumylketone in der von uns studierten Richtung bei dem Isobutylketon ihre Grenze erreicht hatte; aus diesem Grunde wurden weitere Untersuchungen der Art nicht mehr ausgeführt.

Aus den vorstehenden Versuchen ist zu entnehmen, daß die Reaktionsfähigkeit der Ketone und damit die Ausbeute an Amiden und Säuren sowohl von der Größe der aliphatischen, wie auch der aromatischen Ketonradikale abhängig ist. Während Merk die Phenylketone bis zum Isobutylketon bearbeitete und schließlich noch eine Ausbeute von 14—15 % Amid erhielt, bekam Hambrecht bei Anwendung des Tolylisobutylketons nur noch 3—4 % Amid. Beim Pseudocumylisobutylketon ging die Ausbeute an Amid auf 0,1 % herab.

Versuche mit Alkyl-m-diphenylylketonen.

1. Versuche mit Methyl-m-diphenylylketon, $C_6H_5^{(1)}.C_6H_4^{(3)}.CO.CH_3$.

Wie bereits Adam[1]) zeigte, wird dieses Keton in sehr guter Ausbeute erhalten, wenn man äquimolekulare Mengen von Diphenyl und Acetylchlorid, in Schwefelkohlenstoff gelöst, auf Aluminiumchlorid tropft. Nach dem Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffs scheidet sich das Keton in festem Zustande aus dem Reaktionsgemisch aus, wenn man dasselbe mit Wasser versetzt. Da das noch vorhandene unveränderte Diphenyl bei 254°, das Keton dagegen bei 325°—327° siedet, so lassen sich beide durch Destillation trennen. Aus Aceton umkristallisiert, wird das Keton in kurzen Prismen erhalten; es schmilzt bei 121°.

30 g Methyl-m-diphenylylketon wurden mit 50 g festem Schwefelammonium im Autoklaven 6 Stunden lang auf 215° erhitzt. Nach dem Erkalten enthielt der Apparat eine weiße, kristallinische Masse, die nur mit wenig Harz vermengt war.

[1]) Ann. chim. (6) 15, 255.

— Beim Destillieren des Reaktionsproduktes mit Wasserdampf ging kein Kohlenwasserstoff über. Zur Zerstörung des Schwefelammoniums wurde die rückständige Masse mit Salzsäure und Wasser versetzt und darauf so lange wiederholt mit Wasser ausgekocht, bis die Extraktion vollendet war. Aus den gesammelten Filtraten wurden nach der früher angegebenen Methode das Amid und die Säure gewonnen. Die Ausbeute an Amid betrug 20 %. Von der Säure wurden nur Spuren erhalten.

Das m-Diphenylylessigsäureamid, $C_6H_5.C_6H_4.CH_2.CO.NH_2$, wurde durch Kochen der wäßrigen Lösung mit Tierkohle gereinigt. Aus Wasser umkristallisiert, erhält man es in kleinen, glänzenden Blättchen, die sich beim Versuch der Bestimmung des Schmelzpunktes zersetzen, ohne zu schmelzen. Es ist in allen organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich; in heißem Wasser dagegen lösen sich nur ca. 0,3 g in 3 Liter, in kaltem Wasser ist es vollständig unlöslich.

	Berechnet für $C_{14}H_{13}ON$:	Gefunden:
N	6,63	6,74 %.

Die m-Diphenylylessigsäure, $C_6H_5.C_6H_4.CH_2.CO_2H$, kristallisiert aus Wasser in kleinen, weißen Blättchen; sie schmilzt bei 153° und löst sich leicht in Alkohol und Äther, in heißem Wasser ist sie schwer löslich. Dargestellt wurde diese Säure durch Diazotieren des Amides und Verkochen des Reaktionsgemisches mit Wasser. Sie ist isomer mit der Diphenylessigsäure vom Schmelzp. 146°.

	Berechnet für $C_{14}H_{12}O_2$:	Gefunden:
C	79,24	79,02 %
H	5,66	5,83 „.

Das Baryumsalz der m-Diphenylylessigsäure $(C_{14}H_{11}O_2)_2Ba$, wird durch längeres Kochen der wäßrigen Lösung der Säure mit Baryumcarbonat dargestellt. Es kristallisiert in sehr kleinen Blättchen, die sich leicht in Wasser auflösen.

	Berechnet für $C_{28}H_{22}O_4Ba$:	Gefunden:
Ba	24,51	24,29 %.

Das Silbersalz wird auf dem gewöhnlichen Wege aus dem Baryumsalz gewonnen.

	Berechnet für $C_{14}H_{11}O_2Ag$:	Gefunden:
Ag	33,85	34,05 %.

2. Versuche mit Äthyl-m-diphenylylketon, $C_6H_5.C_6H_4.CO.C_2H_5$.

Dieses bis jetzt noch nicht bekannte Keton wurde nach der Friedel-Craftsschen Synthese durch Eintropfen einer Lösung äquimolekularer Mengen von Diphenyl und Propionylchlorid in Schwefelkohlenstoff auf Aluminiumchlorid dargestellt. Da die Reaktion bei gewöhnlicher Temperatur etwas träge vor sich geht, ist es ratsam, den Kolben auf einem Wasserbade zu erwärmen, bis keine Salzsäureentwicklung mehr stattfindet. Wird das Reaktionsgemisch nach dem Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffs in kaltes Wasser gegossen, so scheidet sich das Keton im festem Zustande aus. Sein Siedepunkt liegt bei 344°. Aus Alkohol umkristallisiert, gewinnt man diese Verbindung in großen, glänzenden, weißen Blättern. Schmelzp. 89°. — Die Ausbeute an Keton betrug 80 %.

	Berechnet für $C_{15}H_{14}O$:	Gefunden:
C	85,71	85,57 %
H	6,66	6,83 „ .

Zum Beweise dafür, daß das Propionylradikal in der Metastellung zur Phenylgruppe am Benzolkern steht, wurde das Keton in die von Schmitt und Schulz dargestellte m-Phenylbenzoësäure übergeführt, die den Schmelzpunkt 160° bis 161° besitzt.

Das Oxim des m-Diphenyläthylketons,

$$C_6H_5.C_6H_4.C(=N-OH).C_2H_5$$

wird durch zweitägiges Kochen einer alkoholischen Lösung des Ketons mit einem Überschuß von salzsaurem Hydroxylammin, das durch die berechnete Menge Kali neutralisiert ist, dargestellt. Nach dem Verdünnen der Lösung mit Wasser fällt das feste Oxim aus. Aus Alkohol umkristallisiert, bildet es kleine, weiße Blättchen, die sich in Alkohol und Äther ziemlich leicht lösen. Es schmilzt bei 159°.

	Berechnet für $C_{15}H_{15}ON$:	Gefunden:
N	6,22	6,33 %.

Das Phenylhydrazon des Äthyl-m-diphenylylketons,

$$C_6H_5.C_6H_4.C(=N.NH.C_6H_5).C_2H_5,$$

entsteht, wenn berechnete Mengen des Ketons und des freien Phenylhydrazins in einer 50prozent. Essigsäurelösung kurze Zeit auf einem Wasserbade erwärmt werden. Beim Abkühlen erstarrt die Masse. Aus einem Gemisch von Alkohol und Wasser umkristallisiert, stellt das Hydrazon kleine, gelb gefärbte Nadeln dar; sein Schmelzpunkt liegt bei 122°. Es löst sich in sämtlichen organischen Lösungsmitteln. Beim Aufbewahren zerfällt es schon nach ungefähr 8 Tagen und geht dabei in eine braune, harzige Masse über.

	Berechnet für $C_{21}H_{20}N_2$:	Gefunden:
N	9,33	9,45 %.

Zur Darstellung des Säureamids und der Säure wurden 30 g Keton mit 50 g Schwefelammonium erhitzt. Das entstandene gelbe, feste Reaktionsgemisch wurde mit Salzsäure versetzt und mit heißem Wasser vollständig ausgezogen. Aus 12 Liter der gesammelten Filtrate wurden das Amid und die Säure analog den früheren Verfahren gewonnen. Die Ausbeute an Amid betrug 6 %, die an Säure war sehr gering.

Das β-m-Diphenylylpropionsäureamid, $C_6H_5.C_6H_4.CH_2.CH_2.CO.NH_2$, wurde durch Kochen mit Tierkohle gereinigt und aus Wasser umkristallisiert; es wurde dabei in Form gelblich gefärbter, glänzender Blättchen gewonnen; Schmelzp. 196°. In Alkohol und Äther löst sich das Amid leicht, in heißem Wasser aber schwer.

	Berechnet für $C_{15}H_{15}ON$:	Gefunden:
N	6,22	6,2 %.

β-m-Diphenylylpropionsäure, $C_6H_5.C_6H_4.CH_2.CH_2.CO_2H$, stellten wir dar, indem wir das Amid in schwefelsaurer Lösung diazotierten und mit Wasser kochten. Die dadurch entstandene Säure kristallisiert aus Wasser in kleinen, weißen Blättchen. In Alkohol und Äther ist sie leicht löslich; ihr Schmelzpunkt liegt bei 145°.

	Berechnet für $C_{15}H_{14}O_2$:	Gefunden:
C	79,64	79,53 %
H	6,19	6,38 „.

Das Baryumsalz der β-m-Diphenylylpropionsäure entsteht durch Kochen der wäßrigen Lösung der Säure mit Baryumcarbonat. Es kristallisiert in Form kleiner, weißer Blättchen, die in heißem Wasser leicht löslich sind.

	Berechnet für $C_{30}H_{26}O_4Ba$:	Gefunden:
Ba	23,33	23,46 %.

Das Silbersalz wurde aus der Lösung des Baryumsalzes durch Fällen mit Silbernitrat als weißer, käsiger Niederschlag gewonnen.

	Berechnet für $C_{15}H_{13}O_2Ag$:	Gefunden:
Ag	32,43	32,24 %.

3. Versuche mit n-Propyl-m-diphenylylketon, $C_6H_5.C_6H_4.CO.CH_2.CH_2.CH_3$.

Läßt man äquimolekulare Mengen von Diphenyl und n-Butyrylchlorid in Schwefelkohlenstoff auf Aluminiumchlorid einwirken, so entsteht das vorstehende Keton, eine feste Verbindung, die bei 354—355° siedet. Aus Alkohol und Äther kristallisiert es in kleinen, weißen Blättchen; sein Schmelzpunkt liegt bei 74°. In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln löst es sich sehr leicht auf.

	Berechnet für $C_{16}H_{16}O$:	Gefunden:
C	85,71	85,35 %
H	7,14	7,29 „.

Das Oxim des n-Propyl-m-diphenylylketons,

$$C_6H_5.C_6H_4.\underset{\displaystyle N.OH}{\overset{\displaystyle \|}{C}}.CH_2.CH_2.CH_3,$$

entsteht durch zweitägiges Kochen der alkoholischen Lösung des Ketons mit einem Überschuß von Hydroxylamin. Beim Versetzen der Lösung mit Wasser scheidet es sich in fester Form aus. Aus Alkohol kristallisiert es in gelben Blättchen; es schmilzt bei 100°.

	Berechnet für $C_{16}H_{17}ON$:	Gefunden:
N	5,85	6,01 %.

Das Phenylhydrazon des n-Propyl-m-diphenylylketons,

$$C_6H_5.C_6H_4.\underset{\displaystyle N-NH.C_6H_5}{\overset{\displaystyle \|}{C}}.CH_2.CH_2.CH_3,$$

bildet sich, wenn äquimolekulare Mengen des Ketons und Phenylhydrazins in 50prozent. Essigsäure auf einem Wasserbade erhitzt werden. Aus einem Gemisch von Alkohol und Wasser kristallisiert es in gelben, glänzenden Blättchen. Schmelzp. 94°. In Alkohol und Äther ist es leicht löslich. Schon nach acht Tagen wird es braun und zersetzt sich.

	Berechnet für $C_{22}H_{22}N_2$:	Gefunden:
N	8,91	9,23 %.

Zur Darstellung der Säure und des Säureamids wurden 30 g des Ketons mit 50 g Schwefelammonium 6 Stunden lang im Autoklaven bis auf 200° erhitzt. Schon bei dieser Temperatur war der größte Teil des Ketons verharzt. Nachdem der Inhalt des Autoklaven mit Wasser und Salzsäure versetzt worden war, wurden das Amid und die Säure, die beide sehr schwer in heißem Wasser löslich sind, wie gewöhnlich ausgezogen.

Das γ-m-Diphenylyl-n-buttersäureamid,

$$C_6H_5.C_6H_4.CH_2.CH_2.CH_2.CONH_2,$$

ist durch Kochen mit Tierkohle zu reinigen und aus Wasser umzukristallisieren. Es kristallisiert in kleinen, metallglänzenden Blättchen, die sich in Alkohol und Äther leicht lösen; es schmilzt bei 144°.

	Berechnet für $C_{16}H_{17}ON$:	Gefunden:
N	5,85	6,05 %.

γ-m-Diphenylyl-n-buttersäure,

$$C_6H_5.C_6H_4.CH_2.CH_2.CH_2.CO_2H,$$

stellten wir aus dem Säureamid in der schon mehrfach bekanntgegebenen Weise dar. Sie bildet kleine, weiße Blättchen, die sich leicht in Alkohol und Äther lösen. Schmelzp. 100°.

	Berechnet für $C_{16}H_{16}O_2$:	Gefunden:
C	80,00	80,06 %
H	6,66	6,94 „.

Das Baryumsalz der γ-m-Diphenylyl-n-buttersäure, $(C_{16}H_{15}O_2)_2Ba$, bildet sich beim Kochen einer wäßrigen Lösung der Säure mit Baryumcarbonat. Es kristallisiert in kleinen, weißen Blättchen, die in heißem Wasser leicht löslich sind.

	Berechnet für $C_{32}H_{30}O_4Ba$:	Gefunden:
Ba	22,27	22,37 %.

Das Silbersalz der γ-m-Diphenylyl-n-buttersäure, $C_{16}H_{15}O_2Ag$, fällt aus der Lösung des Baryumsalzes mit Silbernitrat als weißer, flockiger Niederschlag aus.

	Berechnet für $C_{16}H_{15}O_2Ag$:	Gefunden:
Ag	31,12	31,12 %.

4. Versuche mit m-Diphenylylisopropylketon, $C_6H_5.C_6H_4.CO.CH(CH_3)_2$.

Man erhält dieses bis jetzt noch unbekannte Keton nach der Friedel-Craftsschen Synthese aus Diphenyl, Isobutyrchlorid und Aluminiumchlorid in Gegenwart von Schwefelkohlenstoff. Da die Reaktion schwer von statten geht, muß das Gemisch auf einem Wasserbade erwärmt werden. Das entstandene Keton wurde durch Destillation gereinigt. Es siedet bei 346°—347° und schmilzt bei 56°. Aus Alkohol umkristallisiert, wird es in kleinen, weißen Blättchen, die fast amorph erscheinen, erhalten. Die Ausbeute an Keton betrug 80%.

	Berechnet für $C_{16}H_{16}O$:	Gefunden:
C	85,71	85,66 %
H	7,14	7,49 „.

Das Oxim des Isopropyl-m-diphenylylketons,

$$C_6H_5.C_6H_4.\underset{\underset{N.OH}{\|}}{C}.CH(CH_3)_2,$$

entsteht beim Kochen von genau neutralisiertem salzsaurem Hydroxylamin mit der alkoholischen Lösung des Ketons. Aus Alkohol kristallisiert es in gelb gefärbten Blättchen, die sich sehr leicht in Äther, weniger leicht in Alkohol lösen. Schmelzpunkt 54°.

	Berechnet für $C_{16}H_{17}ON$:	Gefunden:
N	5,85	6,32 %.

Das Phenylhydrazon des Isopropyl-m-diphenylylketons,

$$C_6H_5.C_6H_4.\underset{\underset{N-NH.C_6H_5}{\|}}{C}.CH(CH_3)_2,$$

wird durch mäßiges Erwärmen äquimolekularer Mengen des Ketons und des freien Phenylhydrazins mit einem Zusatz von 50prozent. Essigsäure erhalten. Aus einem Gemisch von Alkohol und Wasser kristallisiert das Hydrazon in gelbbraunen, großen, glänzenden Blättern. Es ist leicht zersetzlich; beim Aufbewahren nimmt es schon in 4—5 Tagen eine dunkelbraune Farbe an. In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln löst sich diese Verbindung leicht auf; sie schmilzt bei 99°.

	Berechnet für $C_{23}H_{22}N_2$:	Gefunden:
N	8,91	9,19 %.

Wurden 30 g des m-Diphenylylisopropylketons mit 50 g festem Schwefelammonium 5 Stunden lang auf 200° erhitzt, so befand sich im Autoklaven eine schwarzbraune, verharzte Masse, aus der durch Extraktion mit heißem Wasser nur Spuren einer weißen Substanz erhalten wurden, die wir nicht weiter untersuchen konnten.

5. Versuche mit Isobutyl-m-diphenylylketon, $C_6H_5.C_6H_4.CO.CH_2.CH(CH_3)_2$.

Dieses bis jetzt noch nicht bekannte Keton wurde analog den früheren Ketonen durch Einwirkung von Alumiumchlorid auf eine Lösung äquimolekularer Mengen Isovalerylchlorid und Diphenyl in Schwefelkohlenstoff dargestellt. Es siedet bei 356° und schmilzt bei 63°. Aus Alkohol kristallisiert es in sehr kleinen, gelblichen Blättchen. Die Ausbeute an Keton betrug ca. 80%.

	Berechnet für $C_{17}H_{18}O$:	Gefunden:
C	85,71	85,52 %
H	7,56	7,84 „.

Das Oxim des Isobutyl-m-diphenylylketons,

$$C_6H_5.C_6H_4.\underset{\underset{N.OH}{\|}}{C}.CH_2.CH(CH_3)_2,$$

wurde durch Kochen einer alkoholischen Lösung des Ketons mit überschüssigem, salzsaurem Hydroxylamin, das genau neutralisiert war, dargestellt. Beim Versetzen der Lösung mit Wasser fällt das feste Oxim aus. Aus Alkohol umkristallisiert, bildet es kleine, gelbe Blättchen, die sich in den gebräuch-

lichen organischen Lösungsmitteln leicht lösen; sein Schmelzpunkt liegt bei 131°.

	Berechnet für $C_{17}H_{19}ON$:	Gefunden:
N	5,53	5,66 %.

Das Phenylhydrazon des Isobutyl-m-diphenylylketons,

$$C_6H_5.C_6H_4.C(=N.NH.C_6H_5).CH_2CH(CH_3)_2,$$

wird durch Erwärmen von äquimolekularen Mengen Keton und freiem Phenylhydrazin mit 50prozent. Essigsäure erhalten. Beim Erkalten des Reaktionsgemisches ballt sich das Hydrazon zusammen. Aus einem Gemisch von Alkohol und Wasser kristallisiert es in kleinen, kurzen, braunen Nadeln; es schmilzt bei 102,5°. In organischen Lösungsmitteln löst es sich sehr leicht. Es ist nur einige Tage haltbar.

	Berechnet für $C_{23}H_{24}N_2$:	Gefunden:
N	8,53	9,05 %.

Um das Säureamid und die Säure zu erhalten, wurden 30 g des Ketons mit 50 g festem Schwefelammonium im Autoklaven 5 Stunden lang auf 190° erhitzt. Bei der Untersuchung des Reaktionsproduktes fanden wir, daß dasselbe größtenteils aus verharztem und unverändertem Keton bestand. Durch Kochen mit Wasser konnte aus demselben weder ein Säureamid noch eine Säure ausgezogen wurden. — Aus diesem Grunde wurden weitere Versuche mit Diphenylylketonen nicht mehr ausgeführt.

Aus unseren letzten Arbeiten hat sich also ergeben, daß sich die Willgerodtsche Reaktion für Diphenylylketone mit fettem Alkyl nur bis zu dem Isobutyldiphenylylketon verwenden läßt.

Freiburg, den 5. April 1909.

Untersuchungen des festen Bestandteiles des Terpentins von Pinus silvestris, des aus demselben dargestellten und des französischen Kolophoniums;

von

Stanislaus Leskiewicz.

Im Anschluß an die umfangreichen Versuche der Harzung der gemeinen Kiefer (Pin. silv.) nach französischem System, die durch Herrn L. L. Wolkoff in den Waldungen Skierniewice im Gouvernement Warschau unternommen wurden, erschien es mir interessant, die Behauptung M. W. Schkateloffs[1]) zu prüfen, wonach sämtliche bis jetzt beschriebenen, aus den gemeinen Harzen und Terpentinen dargestellten Säuren mit seiner aus den Terpentinen von *Pinus silvestris*, *Pinus marit.*, *Pinus taurika* und *Pinus strobus* dargestellten „α-Sylvinsäure" bzw. deren Umwandlungsprodukten zu identifizieren sind. Das Material für die Versuche habe ich von Herrn L. L. Wolkoff erhalten, dem auch an dieser Stelle dafür bestens gedankt sei.

Nach Schkateloff sind die Harzsäuren eigentlich Laktone, deren Oxysäuren der Formel $C_{20}H_{30}O_3$ entsprechen. Seine Analysen bestätigen aber die Formel der Laktone $C_{20}H_{28}O_2$ durchaus nicht, was Schkateloff durch eine stattgefundene Oxydation seiner Produkte zu erklären sucht.

Levy[2]) gewann durch Destillation des amerikanischen Kolophonium im Vakuum eine in Prismen kristallisierende Säure vom Schmelzp. 182° (nachdem sie bei 178° zu erweichen begann), von der auch ein gut kristallisierendes Natriumsalz (nicht aber Kaliumsalz) gewonnen wurde. Seine Analysen, sowohl der Säure, wie deren Salze, stimmten sehr gut mit der Formel $C_{20}H_{30}O_2$ überein, wonach die Säure eine Carboxylgruppe und zwei doppelte Bindungen besitzt, was auch von

[1]) Mon. Scientif. 22, 217 u. (II), 22, 548.

[2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 18, Heft 44; Ber. 42, 4305.

demselben Forscher durch Darstellung einer gut kristallisierenden Tetraoxysäure bewiesen wurde.

Dieselbe kristallisierte Säure $C_{20}H_{30}O_2$ hatten auch Easterfield und Bagley[1]) in Händen gehabt, gaben ihr aber die Formel: $C_{19}H_{28}O_2$. Die Analysen Vesterbergs[2]), Fahrions[3]), Klasons und Köhlers[4]) und die meinigen stimmen ebenfalls auf die Formel $C_{20}H_{30}O_2$ sowohl für die freie Säure, wie auch deren Salze.

Levy, Easterfield und Bagley nannten ihre Harzsäuren „Abietinsäure", welcher Name schon von Baup[5]) für eine aus dem Harze von *Pinus abies* durch Kristallisation gewonnene Säure vorgeschlagen wurde im Gegensatz zu der aus dem Harze von *Pinus marit.* von ihm und auch von Laurent[6]) dargestellten von dem letzteren Pimarsäure benannten Harzsäure. Levy, Easterfield und Bagley scheinen also angenommen zu haben, daß die im amerikanischen Kolophonium ursprünglich vorhandene Säure unverändert destilliere, was mit den Beobachtungen Laurents (*Pinus marit.*), Klasons und Köhlers[7]) (*Pinus abies*), Schkateloffs (*Pinus silvestris*) und den meinigen (*Pinus silvestris* und *Pinus marit.*) durchaus nicht zutrifft.

Der Name „Sylvinsäure" stammt von Unverdorben[8]), welcher ihn sowohl einer aus dem Harze von *Pinus abies*, als auch demjenigen von *Pinus silvestris* isolierten Säure beilegte. Die Kristallform der „Sylvinsäure" Unverdorbens erinnerte durchaus an die „Pimarsäure" Laurents, und da beide Forscher kaum ganz reine Substanzen in den Händen gehabt haben, so erscheint die Annahme Schkateloffs, sämtliche bis jetzt aus Terpentinen oder Kolophonium durch einfache Kristallisation aus neutralen Lösungsmitteln dargetellten Abietin-, Pimar- und Sylvinsäuren seien eigentlich gleich, von vornherein ganz wahrscheinlich und plausibel. Aus Kolophonium gelang es Schkate-

---

[1]) Chem. Centralbl. 1904, S. 107 u. 1308.
[2]) Ber. 18, 3331; 19, 2167; 20, 3248.
[3]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1901, Heft 48, 49; 1902, Heft 4.
[4]) Dies. Journ. [2] 73, 349.
[5]) Ann. Chim. Phys. 30, (I) 108.
[6]) Ann. Chem. 34, 272 (1840); 68, 335 (1848).
[7]) Dies. Journ. [2] 73, 349 (1906).
[8]) Pogg. Ann. 11, 27, 230, 393.

loff nicht, ein reines konstant schmelzendes Produkt durch Kristallisation aus Alkohol in nennenswerter Menge zu bekommen, wohl aber aus Terpentin von *Pinus silvestris* durch scharfes Absaugen des von selbst auskristallisierten Teiles desselben und weiteres Reinigen durch Kristallisation aus verdünntem Alkohol. Die so erhaltene, von ihm „α-Sylvinsäure" genannte Säure schmolz bei 143°—144° und besaß ein spez. Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -73{,}67°$, deren Analysen aber der Formel $C_{20}H_{30}O_2$ durchaus nicht entsprachen.

Klason und Köhler[1]) sammelten im Januar bis April an Fichten- (*Pinus abies*) und Föhrenstämmen ein kristallinisches Harz, das nach dem Umkristallisieren aus Alkohol ein spez. Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -165{,}8°$ und den Schmelzp. 144° bis 148° zeigte. Die Substanz war sehr empfindlich gegen Erwärmen, denn durch Erhitzen mit Alkohol in zugeschmolzenem Rohr bis 100° wurde das spez. Drehungsvermögen bis auf $[\alpha]_D = -47{,}8°$ herabgedrückt, ein Umstand, auf den schon Cailliot[2]) aufmerksam machte, der auch fand, daß das spez. Drehungsvermögen mit der Konzentration der Lösung fällt.

Nach der Annahme von Klason und Köhler sind in dem von ihnen untersuchten Harz wenigstens zwei Säuren vorhanden, eine rechts- und eine linksdrehende, von denen die letztere die schwerlöslichere ist. Die Säuren wurden von ihnen „Sapinsäuren" benannt, welchen Namen ich im folgenden statt „α-Sylvinsäure" behalte.

Die Darstellung größerer Mengen analysenreiner Sapinsäure von konstantem Schmelzpunkt war früher eine recht mühsame Arbeit, selbst, wenn man vom Terpentin, in dem die Säure von selbst auskristallisiert war, ausging. Vom Kolophonium ausgehend, war dies mit verdünntem Alkohol als Lösungsmittel zu erreichen kaum möglich, weil auch die Verunreinigungen darin schwer löslich sind und wegen der höchst unangenehmen Eigenschaft nicht ganz reiner Sapinsäure, aus wäßrigem Alkohol anfangs ölig herauszufallen. Nach manchem Herumprobieren fand ich im wasserfreien Aceton ein ausgezeichnetes Lösungsmittel, mit Hilfe dessen man selbst dunkle

[1]) Dies. Journ. [2] 73, 337 (1906).
[2]) Bull. Soc. Chim. 21, 387 (1874).

Kolophoniumsorten leicht zum Kristallisieren bringen kann. Auf diese Weise gelang es mir, ein vollkommen farbloses und auch vollkommen farblos lösliches Analysenmaterial in sehr guter Ausbeute darzustellen.

Die Annahme Cailliots, Klasons und Köhlers und Schkateloffs, das Drehungsvermögen der Sapinsäure wäre durch Hitze von links nach rechts hin vermindert, haben meine Versuche vollkommen bestätigt, was man bis auf weiteres durch die Anwesenheit des asymmetrischen Kohlenstoffs erklären kann.

Die erste Versuchsreihe wurde mit dem oben erwähnten Terpentin und dem daraus nach der üblichen Art in der Versuchsdestillerie in Skierniewice dargestelltem Kolophonium ausgeführt. Die Sapinsäuren wurden aus gleichen Mengen Aceton und zuletzt wäßrigen Alkohols kristallisiert, wobei jedes Erwärmen über 60° vermieden wurde. Die Sapinsäure aus Terpentin hatte den Schmelzp. 142°—144° und ein spezifisches Drehungsvermögen von $[\alpha]_D^{19°} = -105{,}3°$ (für $c = 9{,}9296$) (in alkoholischer Lösung), die Sapinsäure aus Kolophonium schmolz bei 144°—146° bei dem spez. Drehungsvermögen $[\alpha]_D^{18°} = -35{,}16$ ($c = 10{,}002$).

Ein authentisches Terpentin von *Pinus maritima* stand mir leider nicht zur Verfügung, wohl aber ein gutes helles Kolophonium, aus dem die Sapinsäure ganz nach derselben Art und in fast derselben Ausbeute dargestellt wurde. Sie zeigte den Schmelzp. 146°—148° und das spez. Drehungsvermögen $[\alpha]_D^{19°} = +14{,}21$ (für $c = 10{,}0278$).

Die aus diesen Sapinsäuren dargestellten l-Sylvin- und l-Kolophonsäuren, von denen unten die Rede sein wird, zeigten aber die gleichen Schmelzpunkte und dasselbe Drehungsvermögen, wobei zwar bis jetzt von mir nur die linksdrehenden Säuren dargestellt wurden. Da ferner die Veränderung des Drehungsvermögens der unsymmetrische Kohlenstoffatome enthaltenden Verbindungen durch Wärme an sich nichts Auffallendes ist und auch die aus französischen Terpentinen (Barras) dargestellten „Pimarsäuren" Cailliots und Vesterbergs linksdrehend waren, so kann man jetzt schon mit einiger Sicherheit behaupten, daß zwischen den festen Bestandteilen beider

Terpentine kein wesentlicher Unterschied bestehe und die Rechtsdrehung der Sapinsäure ganz zufällig, vielleicht durch langes oder hohes Erhitzen hervorgerufen ist. Da mir bis jetzt nicht gelungen ist, kristallisierende Salze der Sapinsäuren darzustellen, so ist eine Spaltung der schwach drehenden Sapinsäuren vorläufig aussichtslos. Bis auf weiteres werde ich sie in folgendem, ohne Unterschied des Drehungsvermögens, aber mit dem nötigen Vorbehalt, kurz „Sapinsäure" nennen. Die Sapinsäure, aus der der feste Anteil der oben genannten Terpentine und auch das Kolophonium besteht, unterscheidet sich ganz bestimmt von den unten zu besprechenden isomeren hoch schmelzenden Säuren schon durch die überaus leichte Löslichkeit in allen wasserfreien organischen Lösungsmitteln, vor allen Dingen Alkohol und Eisessig. Die Alkalisalze bilden die bekannten halbfesten Harzseifen und sind selbst aus absolutem Alkohol nicht kristallisiert zu haben. Die Kristallform (mikroskopische, fast rechteckige, mitunter achteckig abgestumpfte, auch wetzsteinartige Blättchen) entspricht ganz der von Unverdorben, Laurent, Schkateloff und anderen beschriebenen, wobei als charakteristische, aber unangenehme Eigenschaft das Kristallisieren in mikroskopischen, zu Krusten vereinigten Drusen aus allen Lösungsmitteln hervortritt. Wenn rein, kristallisiert die geschmolzene Sapinsäure beim Abkühlen. Die Kristallkrusten der Sapinsäure aus wasserfreien Lösungsmitteln erinnern an das am Baume hängende kristallinische Harz, was unter Zuhilfenahme einer stark vergrößernden Lupe sehr gut sichtbar ist. Die Analysen der Säure und des Silbersalzes, Molekulargewichtsbestimmung, und die Unmöglichkeit, die Verbindung zu acetylieren oder benzoylieren, sprechen ganz bestimmt für die Formel $C_{20}H_{30}O_2$ der freien Säure.

Zu ganz abweichenden Schlüssen kam Vesterberg[1]) bei der Untersuchung einer aus Gallipot (Barras) durch Kristallisation aus Alkohol gewonnenen Säure, die nach seinen Angaben wenig glatt bei 130°—140° schmolz und nach einmaligem Umkristallisieren aus 80prozent. Alkohol unter 60° das spez. Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -58{,}6°$ zeigte ($c = 10$). Das Natriumsalz fiel beim Erkalten der wäßrigen Lösung in mikroskopischen Kugeln

[1]) Ber. 18, 3331; 19, 2167; 20, 3248.

aus, die sich ganz allmählich in äußerst kleine, dünne Blättchen umsetzen sollen. Durch Lösen in Wasser und Zersetzen mit Salzsäure bekam er ein Gemisch von Säuren, deren Natriumsalze gut kristallisierten (aus Alkohol in Nadeln) und durch Zerlegung der letzteren und Kristallisieren der freigemachten Säuren aus Eisessig schließlich die bei 210°—211° schmelzende Dextropimarsäure vom spez. Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +72{,}5°$ in einer Ausbeute von 1—2% vom Gewicht des Harzes, und Lävopimarsäure vom Schmelzp. 140°—150°, $[\alpha]_D = -272°$, deren Darstellung im Quantum von ca. 1 g nur ein einziges Mal gelungen ist, gewonnen wurden. Die Mutterlaugen der Natriumsalze enthielten eine dritte schwach linksdrehende Säure, deren Isolierung in reinem Zustande nicht gelungen ist. Nach Vesterberg wäre also die aus Gallipot (Barras) gewonnene Säure ein Gemisch und enthält mindestens die drei erwähnten Säuren. Sämtliche Säuren entsprechen der Formel $C_{20}H_{30}O_2$. Eine Erklärung dafür gab die Bemerkung Schkateloffs, Kolophoniumseife gäbe beim Zersetzen mit Salzsäure β-Sylvinsäure, die von ihm sowohl aus α-Sylvinsäure, wie aus Kolophonium durch Einleiten von Schwefeldioxyd (das er aus festem Natriumbisulfit und konzentrierter Salzsäure darstellte) in deren wäßrig alkoholische Lösung gewonnen wurde, den Schmelzp. 160° und das spez. Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -92{,}5°$ zeigte. Aus den Mutterlaugen gelang es Schkateloff[1]) auch eine rechtsdrehende Säure vom spez. Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +78°$ zu isolieren.

Es war also die Wirkung der Salzsäure, mit der Vesterberg seine Salze zerlegte, durch Isomerisation aus der Sapinsäure hochschmelzende, gut kristallisierende Säuren zu bilden. Außer Schkateloff, der es aber nicht mit der nötigen Bestimmtheit aussprach, wurde die isomerisierende Wirkung selbst von Spuren der Salzsäure auf Sapinsäuren bzw. Kolophonien nicht genügend anerkannt. So stellte schon Flückiger[2]) eine kristallisierte Säure durch Einleiten von Salzsäuregas in eine alkoholische Kolophoniumlösung dar, hielt aber das Produkt

[1]) Mon. Scient. 22, (II) 548.
[2]) Dies. Journ. 101, 235.

mit dem durch einfache Kristallisation aus Alkohol für identisch, welcher Ansicht sich auch Emmerling[1]) anschloß.

Die von mir dargestellten Sapinsäuren, sowie Kolophonien von *Pinus silvestris* und *Pinus maritima*, lieferten in Eisessig, aber auch in anderen Lösungsmitteln, wie z. B. Methyl- und Äthylalkohol, mit einigen Tropfen gewöhnlicher konzentrierter Salzsäure behandelt, ein in großen Kristallen anschießendes, ziemlich schwer lösliches Produkt, aus dem vorläufig die linksdrehende l-Sylvinsäure vom Schmelzp. 171°—172° und dem spezifischen Drehungsvermögen $[\alpha]_D^{19°} = -104{,}2°$ (Alkohol, $c = 10{,}0048$).

Ganz klein (aus Alkohol) sind die Kristalle dreieckig, an größeren sind zwei Ecken abgestumpft, ganz große (bis 1 ccm) Kristalle stellen prächtige glasglänzende hemiedrische Prismen dar. Die β-Sylvinsäure Schkateloffs ist mit meiner l-Sylvinsäure identisch, nur dem niedrigen Schmelzpunkte und Drehungsvermögen gemäß, von oben genanntem Forscher nicht ganz rein erhalten worden. Seine Analysen stimmten aber auf die falsche Oxysäureformel.

l-Sylvinsäure unterscheidet sich ganz genau von der Sapinsäure schon durch das Vermögen, gut kristallisierende schwerlösliche neutrale Alkalisalze zu bilden. Auch das Ammoniumsalz ist erhalten und analysiert worden. (Alkalisalze in kristallisierter Form sind von Schkateloff überhaupt nicht erhalten worden.) Auch sind die bis 1 ccm großen charakteristischen prächtigen hemiedrischen Prismen kaum mit den mikroskopischen Kristalldrusen der Sapinsäure zu verwechseln, auch ist wegen des außerordentlichen Kristallisationsvermögens der l-Sylvinsäure deren Anwesenheit im Kolophonium oder in der Sapinsäure zu verneinen. Die l-Sylvinsäure ist auch bedeutend schwerer löslich.

Das Natriumsalz ist auch im absoluten Alkohol in der Kälte so schwer löslich, daß man sich auch auf diese Weise von der Abwesenheit der l-Sylvinsäure in den von mir untersuchten Kolophonien und Sapinsäuren leicht überzeugen konnte.

Das spezifische Drehungsvermögen der rohen l-Sylvinsäure ist bedeutend niedriger und wird erst konstant nach der Über-

[1]) Ber. 12, 1441.

führung der Säure in das aus absolutem Alkohol gut kristallisierende Natriumsalz und Kristallisation der wiedergewonnenen Säure. Rohe l-Sylvinsäure enthält also vielleicht eine rechtsdrehende Säure, was auch mit den Resultaten Schkateloffs übereinstimmt. Die Arbeit wird jetzt in der Richtung, eine gute Trennungsmethode für beide zu finden, fortgesetzt.

Laurent[1]), Klason und Köhler[2]), Levy[3]), Easterfield und Bagley[4]) (vgl. auch Vesterberg a. a. s. o.) stellten aus dem Destillat des Kolophoniums unter vermindertem Druck eine in dünnen Prismen kristallisierende, verhältnismäßig schwer lösliche Säure dar, nach Klason und Köhler aus dem Gemenge rechtsdrehender β-Kolophonsäure und linksdrehender α-Kolophonsäure bestehend. Schkateloffs γ-Sylvinsäure wurde von ihm durch Destillation von α- und β-Sylvinsäure erhalten, schmolz bei 179°—180° und war optisch inaktiv. Sie wurde nicht näher untersucht. Levy gewann von seiner „Abietinsäure" ein in Nadeln kristallisierendes neutrales Natriumsalz, wogegen sein Kaliumsalz nicht kristallisierte. Klason und Köhler stellten ein kristallinisches saures Ammoniumsalz der linksdrehenden α-Kolophonsäure dar. Die Analysen Levys und Klasons und Köhlers, sowie die Molekulargewichtsbestimmungen stimmten ganz vorzüglich auf die Formel $C_{20}H_{30}O_2$.

Meine Versuche bestätigten vollkommen die Behauptung Schkateloffs, daß aus beiden (α und β) von ihm beschriebenen „Sylvinsäuren" durch Destillation dieselbe dritte Säure erhalten wird, nur war meine gereinigte Säure linksdrehend und wahrscheinlich mit der „α-Kolophonsäure" Klasons und Köhlers identisch. Der höchste Schmelzpunkt der Klason-Köhlerschen „α-Kolophonsäure" lag bei 198°—199° und das dabei beobachtete spez. Drehungsvermögen war $[\alpha]_D = -50{,}6°$ ($c = 0{,}5926$) gefunden, wurde aber auch für den Schmelzpunkt 196°—198° $[\alpha]_D = -36{,}53°$ und für den Schmelzp. 177°—182° $[\alpha]_D = -59{,}41°$.

---

[1]) Ann. Chem. 34, 272 (1840); 68, 335 (1848).
[2]) Dies. Journ. [2] 73, 337 (1906).
[3]) Zeitschr. f. angew. Chem. 18, Heft 44.
[4]) Chem. Centr. 1904, S. 107 u. 1308.

Ich destillierte stets unter gewöhnlichem Druck und behandelte das Destillat mit Eisessig oder Essigäther, wobei bald eine Kristallisation eintrat. Durch Überführung in das aus Alkohol gut kristallisierende Natriumsalz, Zerlegung des letzteren mit Essigsäure und Kristallisation aus Alkohol wird die Säure, die ich l-Kolphonsäure nennen will, leicht rein gewonnen.

l-Kolophonsäure, die aus l-Sylvinsäure gewonnen wurde, zeigte den Schmelzp. 191°—192° und das spezifische Drehungsvermögen $[\alpha]_D^{15°} = -56{,}13°$ ($c = 5{,}0096$). — l-Kolophonsäure, die durch Destillation einer Sapinsäure vom spezifischen Drehungsvermögen $[\alpha]_D^{18°} = -35{,}16$ und Schmelzp. 145°—147° unter gewöhnlichem Druck gewonnen wurde, schmolz glatt bei 190,5°—192° und zeigte das spezifische Drehungsvermögen $[\alpha]_D^{17°} = -55°$ ($c = 4{,}9876$).

Meine l-Kolophonsäure war in Alkohol und Eisessig bedeutend schwerer löslich, als die beiden vorhergehenden und kristallisierte in gut ausgebildeten, dünnen (bis 1 cm langen) Prismen. Sie gab gut kristallisierende neutrale Kalium-, Natrium- und Ammoniumsalze, die sich von den entsprechenden Salzen der l-Sylvinsäure kaum unterscheiden lassen. Die Analysen sowohl der freien Säure, wie der Salze, stimmen sehr gut für die Formel $C_{20}H_{30}O_2$.

Die Resultate der vorliegenden Arbeit lassen sich also kurz folgenderweise zusammenfassen:

In den Harzen (Terpentinen) von *Pinus silvestris* und *Pinus maritima* ist eine leicht in reinem Zustande zu gewinnende Säure vorhanden (Sapinsäure), deren spezifisches Drehungsvermögen durch Erwärmen leicht verändert wird, weshalb dieselbe Säure, aus dem entsprechenden Kolophonium zurückgewonnen, entsprechend schwächer, ja sogar entgegengesetzt dreht. Die aus nicht über 60° erwärmtem Terpentin gewonnene Säure ist linksdrehend. — Durch Spuren von Salzsäure wird dieselbe in die Säuren der Sylvinsäurereihe umgewandelt, von denen von mir vorläufig die l-Sylvinsäure dargestellt wurde. — Durch Destillation isomerisiert sich sowohl die Sapinsäure, wie die l-Sylvinsäure zu derselben

l-Kolophonsäure, aus der auch die im Harzöl gefundenen kristallisierten Säuren bestehen. — Alle drei Säuren entsprechen der Formel $C_{20}H_{30}O_2$.

Experimenteller Teil.

Darstellung der Sapinsäure aus dem Terpentin von *Pinus silvestris*.

Als Ausgangsmaterial diente ein Terpentin, das am 1. Oktober 1908 von Herrn L. L. Wolkoff durch Harzung der gemeinen Kiefer (*Pinus silvestris*) nach französischer Art gewonnen wurde. Die Harzsäuren waren darin von selbst auskristallisiert und wurden von dem flüssigen Anteil abgesaugt. 200 g der so erhaltenen rohen Harzsäure wurden in 140 ccm Aceton kochend heiß gelöst und nach dem Filtrieren umgerührt, wobei die Sapinsäure in Form von blendend weißen, mikroskopischen Kristalldrusen gewonnen wird: Ausbeute ca. 100 g. Das Verfahren wird mit der entsprechend geringen Menge Aceton so oft wiederholt, bis die von den Kristallen ablaufende Mutterlauge farblos erscheint. Ich gewann so 70 g fast reiner Sapinsäure. Dieses Quantum wird nun in 200 ccm 99,8 prozent. Alkohols bei einer 60° nicht übersteigenden Temperatur gelöst, mit 50 ccm Wasser vermengt und umgerührt. Die ausgeschiedenen Kristalle waren jetzt rein und das Wiederholen des obigen Verfahrens steigerte weder den Schmelzpunkt, noch das Drehungsvermögen. Den Schmelzpunkt (im zugeschmolzenen Röhrchen bestimmt) fand ich konstant bei 142°—144°, wobei die untere Grenze dem Beginn des Erweichens entspricht. — Das spezifische Drehungsvermögen (in alkoholischer Lösung bestimmt) war $[\alpha]_D^{19°} = -105{,}3°$ ($c = 9{,}9296$).

0,2892 g Substanz gaben 0,8399 g CO_2 und 0,2623 g H_2O (gemengt im Schiffchen mit Bleichromat).

	Berechnet für $C_{20}H_{30}O_2$:	Gefunden:
C	79,47	79,21 %
H	9,93	10,15 „

Kristallisierende Salze der Sapinsäure wurden nicht erhalten. Zur Darstellung der Schwermetallsalze wird die Säure

in Alkohol gelöst und, unter Zusatz von Phenolphtalein, mit ca. 10prozent. wäßriger NaOH neutralisiert. Durch doppelten Umsatz werden die entsprechenden Schwermetallsalze in Form von voluminösen, Wasser hartnäckig zurückhaltenden Niederschlägen leicht gebildet. Analysiert wurde das Silbersalz, das nach Schkateloff durch Lösen in Äther und Ausfällen mit Alkohol leicht zu reinigen ist. Es stellt ein weiches, leichtes, beim Reiben stark elektrisch werdendes Pulver dar, das hartnäckig Feuchtigkeit zurückhält, ein Umstand, dem wahrscheinlich die niedrigen Analysenzahlen Schkateloffs zu verdanken sind. Zur Analyse wurde es einige Tage lang im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0,5232 g Substanz gaben 0,1365 g Silber.

	Berechnet für $C_{20}H_{29}O_2Ag$:	Gefunden:
Ag	26,36	26,10 %.

In alkoholischer Lösung läßt sich die Säure mit wäßriger ca. $^1/_2$ n-Kalilauge in Gegenwart von Phenolphtalein glatt titrieren.

1 ccm der angewendeten Kalilauge entsprach 0,0283 g KOH.

2,0340 g Substanz erforderten zur Absättigung 13,5 ccm obiger Kalilauge.

2,0340 g $C_{20}H_{30}O_2$ erfordern theoretisch 0,3781 g KOH, entsprechend 13,36 ccm meiner Kalilauge.

Darstellung der Sapinsäure aus Kolophonium, das aus obigem Terpentin in der Versuchsdestillerie in Skierniewiece bereitet wurde.

Die Darstellung und Reinigung geschah nach der vorher beschriebenen Methode und auch die Ausbeuten waren ziemlich dieselben. Der Schmelzpunkt ist konstant bei 145°—147° gefunden worden, das spez. Drehungsvermögen $[\alpha]_D^{18°} = -35{,}16°$ ($c = 10{,}002$).

Zur Analyse wurde die Substanz im Schiffchen mit Bleichromat gemengt.

I. 0,2771 g Substanz gaben 0,8063 g CO_2 und 0,2464 g H_2O.
II. 0,3021 g Substanz gaben 0,8771 g CO_2 und 0,2711 g H_2O.

	Berechnet für $C_{20}H_{30}O_2$:	Gefunden: I.	II.
C	79,47	79,36	79,18 %
H	9,93	9,95	10,04 „.

Das Silbersalz wurde wie vorher dargestellt und getrocknet.

I. 0,6032 g Substanz gaben 0,1568 g Silber.
II. 0,7825 g Substanz gaben 0,2058 g Silber.

	Berechnet für $C_{20}H_{29}O_2Ag$:	Gefunden: I.	II.
Ag	26,36	26,00	26,30 %

Titration der Säure. 2,5040 g der Säure, in Alkohol gelöst, erforderten zur Absättigung 16,6 ccm wäßriger Kalilauge, deren 1 ccm 0,0283 g KOH enthielt (Phenolphtalein).

2,5040 g $C_{20}H_{30}O_2$ erforderten theoretisch 0,4655 g KOH, entsprechend 16,45 ccm obiger Kalilauge.

Molekulargewichtsbestimmung der Sapinsäure nach der Gefriermethode, Lösungsmittel Eisessig.

	Gewicht des Lösungsmittels	Gewicht der Substanz	Gefrierpunktserniedrigung	Molekulargewicht
I.	27,05	0,5214	0,245°	306,4
II.	27,05	1,1320	0,550°	296,7

Für $C_{20}H_{30}O_2$ berechnet sich das Molekulargewicht zu 302,3.

Die Darstellung der Sapinsäure aus französischem hellem Kolophonium (*Pinus maritima*).

Die Arbeitsweise und Ausbeuten waren ganz dieselben, wie bei der Darstellung aus dem Kolophonium von *Pinus silvestris*. Der Schmelzpunkt wurde bei 146°—148° gefunden, das spezifische Drehungsvermögen $[\alpha]_D^{19°} = +14{,}21°$ ($c = 10{,}0278$ Alkohol). Die Sapinsäure war schwach rechtsdrehend, ein Umstand, der wohl dem Einfluß der Wärme bei der Darstellung des Kolophoniums zuzuschreiben ist. Aus Mangel an originalem Terpentin habe ich das nicht direkt beweisen können, erinnere aber daran, daß die „Pimarsäuren" verschiedener Forscher stets linksdrehend waren. Einen Aufschluß dafür gibt ein Versuch Schkateloffs.[1]) Zur Analyse wurde wie immer die im Vakuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz im Schiffchen mit Bleichromat vermengt.

I. 0,2388 g Substanz gaben 0,6926 g CO_2 und 0,2065 g H_2O.
II. 0,2899 g Substanz gaben 0,8419 g CO_2 und 0,2563 g H_2O.
III. 0,2991 g Substanz gaben 0,8684 g CO_2 und 0,2729 g H_2O.

	Berechnet für $C_{20}H_{30}O_2$:	Gefunden: I.	II.	III.
C	79,47	79,08	79,20	79,18 %
H	9,93	9,68	9,89	10,21 „

[1]) Mon. Scient. 22, 217.

Titration der Säure. Die Säure wurde in alkoholischer Lösung mit wäßriger Kalilauge, deren 1 ccm 0,0283 g KOH enthielt, unter Zusatz von Phenolphtalein titriert.

1,5886 g Substanz erforderten zur Absättigung 10,4 ccm Kalilauge.

1,5886 g $C_{20}H_{30}O_2$ erfordern theoretisch 0,2953 g KOH, entsprechend 10,44 ccm der angewendeten Kalilauge.

Silbersalz. Darstellung und Eigenschaften dem Silbersalze der Sapinsäure aus *Pinus silvestris* entsprechend.

I. 0,4522 g Substanz gaben 0,1174 g Silber.
II. 0,7327 g Substanz gaben 0,1911 g Silber.

	Berechnet für $C_{20}H_{29}O_2Ag$:	Gefunden: I.	II.
Ag	26,36	25,96	26,08 %

Molekulargewichtsbestimmung der Sapinsäure (aus *Pinus maritima*) nach der Gefriermethode, Lösungsmittel Eisessig.

	Gewicht des Lösungsmittels	Gewicht der Substanz	Gefrierpunktserniedrigung	Molekulargewicht
I.	31,25	0,9824	0,395°	310,4
II.	31,25	1,9998	0,830°	300,7

Für $C_{20}H_{30}O_2$ berechnet sich das Molekulargewicht zu 302,3.

Darstellung der l-Sylvinsäure aus den reinen Sapinsäuren sowie aus Kolophonium von *Pinus silvestris*.

Als Ausgangsmaterial dienten:

a) die aus dem Terpentin von *Pinus silvestris* gewonnene Sapinsäure vom Schmelzp. 142°—144° und $[\alpha]_D^{19°} = -105{,}3°$.

b) Sapinsäure aus dem Kolophonium von *Pinus silvestris* Schmelzp. 145°—147° $[\alpha]_D^{18°} = -35{,}16°$.

c) Rohes Kolophonium von *Pinus silvestris*.

Durch eine einheitliche Arbeitsweise wurde aus obigem Material vorläufig nur die linksdrehende l-Sylvinsäure im Zustande vollkommener Reinheit dargestellt. An der Darstellung der möglicherweise dabei gebildeten rechtsdrehenden Säure wird noch gearbeitet.

200 g Sapinsäure oder frisch gepulverten Kolophoniums werden in 120 ccm Eisessig unter Erwärmen gelöst und zu der noch heißen Lösung 3—5 Tropfen konzentrierte Salzsäure zugegeben. Nach dem Erkalten kristallisiert die rohe l-Sylvinsäure in einer Ausbeute von ca. 80 %. Zur weiteren Reinigung

wird das aus der ein und einhalbfachen Menge 99,8 prozent. Alkohols umkristallisierte Produkt in das aus absolutem Alkohols schön kristallisierende Natriumsalz übergeführt.

100 g Säure werden in 500 ccm absolutem Alkohol gelöst und zu der kochend heißen Lösung Natriumalkoholat, bereitet aus 7,5 g Natrium und 300 ccm absoluten Alkohols, heiß zugegeben. Nach dem Erkalten kristallisiert Natriumsylvinat in schönen, zu Büscheln vereinigten Nadeln. Aus absolutem Alkohol kann man das Salz sehr gut umkristallisieren, da es in der Kälte sehr schwer löslich ist. Das Natriumsylvinat wird nun in heißem Wasser gelöst und daraus die l-Sylvinsäure durch Essigsäure frei gemacht. Aus der etwa dreifachen Menge 99,8 prozent. Alkohol kristallisiert die Sylvinsäure in sehr großen (bis 1 cm) glasglänzenden fünfeckigen, tafelförmigen Kristallen vom Schmelzp. 171°—172°. Das spezifische Drehungsvermögen $[\alpha]_D^{15^0} = -102{,}85$ ($c = 10$ in alkoholischer Lösung).

Zur Analyse wurde die Substanz im Schiffchen mit Bleichromat vermengt.

I. 0,2578 g Substanz gaben 0,7506 g CO_2 und 0,2315 g H_2O.
II. 0,3012 g Substanz gaben 0,8743 g CO_2 und 0,2657 g H_2O.
III. 0,2725 g Substanz gaben 0,7925 g CO_2 und 0,2462 g H_2O.

	Berechnet für $C_{20}H_{30}O_2$:	Gefunden: I.	II.	III.
C	79,47	79,41	79,17	79,32 %
H	9,93	10,05	9,87	10,11 „

Molekulargewichtsbestimmung der l-Sylvinsäure nach der Gefriermethode, Lösungsmittel Eisessig.

	Gewicht des Lösungsmittels	Gewicht der Substanz	Gefrierpunktserniedrigung	Molekulargewicht
I.	30,00	0,6662	0,295°	293,6
II.	30,00	1,8325	0,780°	305,4

Für $C_{20}H_{30}O_2$ berechnet sich das Molekulargewicht zu 302,3.

Natriumsalz. Zu Büscheln vereinigte Nadeln, in kaltem absolutem Alkohol schwer löslich.

Zur Analyse wurde das Salz im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

I. 0,4106 g Substanz gaben 0,0890 g Na_2SO_4.
II. 0,5153 g Substanz gaben 0,1157 g Na_2SO_4.

	Berechnet für $C_{20}H_{29}O_2Na$:	Gefunden: I.	II.
Na	7,11	7,03	7,28 %

Kaliumsalz. Aus l-Sylvinsäure, in der etwa dreifachen Menge absolutem Alkohol gelöst, und der berechneten Menge etwa 3 prozent. Kaliumalkoholats. Farblose Nadeln, dem Natriumsalz außerordentlich ähnlich.

Zur Analyse wurde das Salz im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0,4400 g Substanz gaben 0,1114 g K_2SO_4.

	Berechnet für $C_{20}H_{29}O_2K$:	Gefunden:
K	11,49	11,37 %

Ammoniumsalz. Zu der in der etwa dreifachen Menge absoluten Alkohols gelösten l-Sylvinsäure wird alkoholische Ammoniaklösung in geringem Überschuß zugegeben. Farblose Nadeln, die dem Kalium- und Natriumsalze ähnlich sind. Durch Wasser wird Ammoniumsylvinat außerordentlich leicht zerlegt, ein Umstand, dem die niedrigen Analysenzahlen Ammoniumsalze untersuchender Forscher zu verdanken sind.

Zur Analyse wurde das Salz schnell abgesaugt und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0,4088 g Substanz gaben bei 762 mm und $t = 21°$ 17,4 ccm Stickstoff.

	Berechnet für $C_{20}H_{29}O_2NH_4$:	Gefunden:
N	4,39	4,86 %

Silbersalz. Das Silbersalz wurde aus der Lösung des Natriumsalzes in 50prozent. Alkohol und Silbernitratlösung (in 50prozent. Alkohol) dargestellt. Der sehr voluminöse Niederschlag wird in Äther gelöst und mit 70prozent. Alkohol gefällt. Weißes Pulver, dem Silbersalz der Sapinsäure ähnlich.

Zur Analyse wurde das Salz einige Tage lang im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0,8926 g Substanz gaben 0,2317 g Silber.

	Berechnet für $C_{20}H_{29}O_2Ag$:	Gefunden:
Ag	26,36	25,96 %

Darstellung der l-Sylvinsäure aus der Sapinsäure ($[\alpha]_D^{19°} = +14{,}21°$, Schmelzp. 146°—148°) und aus Kolophonium von *Pinus maritima*.

Die Darstellung und Reinigung geschehen ganz so wie vorher. Die erhaltene l-Sylvinsäure schmolz bei 171°—172°,

das spezifische Drehungsvermögen ist bei $[\alpha]_D^{19°} = -104{,}2°$ (Alkohol, $c = 10{,}0048$) gefunden worden, Kristallform und Löslichkeit waren auch dieselben. Die Säure war also mit der aus den Harzen von *Pinus silvestris* identisch.

0,2899 g Substanz gaben 0,8450 g CO_2 und 0,2560 g H_2O. (Mit Bleichromat im Schiffchen vermengt.)

	Berechnet für $C_{20}H_{30}O_2$:	Gefunden:
C	79,47	79,50 %
H	9,93	9,88 „ .

Natriumsalz. 0,7899 g Substanz gaben 0,1705 g Na_2SO_4.

	Berechnet für $C_{20}H_{29}O_2Na$:	Gefunden:
Na	7,11	7,00 %.

Es wurden auch die Kalium-, Ammonium- und Silbersalze dargestellt.

Darstellung der l-Kolophonsäure aus den Sapinsäuren und Kolophonien von *Pinus silvestris* und *Pinus maritima*.

Sapinsäure oder Kolophonium werden aus kleinen ca. 50 ccm fassenden Retorten aus Jenaer Glas bei gewöhnlichem Druck möglichst schnell destilliert und in das noch heiße Destillat etwa die Hälfte an Gewicht Eisessig eingerührt. Nach einiger Zeit kristallisiert die rohe Säure in dünnen Prismen. Nach dem Absaugen und Auspressen wird dieselbe aus der etwa zweifachen Menge 99,8 prozent. Alkohols umkristallisiert und, behufs weiterer Reinigung, in das Natriumsalz übergeführt. Zu diesem Zweck wird die in der etwa dreifachen Menge absoluten Alkohols gelöste Säure heiß mit einer ebenfalls heißen Auflösung etwa 3 prozent. alkoholischer Natriumalkoholatlösung in berechneter Menge versetzt. Nach dem Erkalten kristallisiert das Natriumsalz in farblosen, dünnen, zu Büscheln vereinigten Nadeln, die dem Natriumsylvinat außerordentlich ähneln und sich ebenfalls aus Alkohol sehr gut umkristallisieren lassen. Aus dem in Wasser gelösten Natriumsalz wird nun die Säure durch Essigsäure frei gemacht, und aus 99,8 prozent. Alkohol, in dem es sich schwerer wie die l-Sylvinsäure löst, umkristallisiert. Lange dünne Prismen oder Nadeln vom Schmelzpunkt 191°—192°.

Das spezifische Drehungsvermögen $[\alpha]_D^{15^0} = -56,13^0$ ($c = 5,0096$ in alkoholischer Lösung).

I. 0,2171 g Substanz gaben 0,6329 g CO_2 und 0,1932 g H_2O.
II. 0,3005 g Substanz gaben 0,8729 g CO_2 und 0,2699 g H_2O.

	Berechnet für $C_{20}H_{30}O_2$:	Gefunden: I.	II.
C	79,47	79,51	79,22 %
H	9,93	9,96	10,05 „ .

Die Substanz wurde zur Analyse mit Bleichromat im Schiffchen vermengt.

Natriumsalz. 0,7772 g Substanz gaben 0,1654 g Na_2SO_4.

	Berechnet für $C_{20}H_{29}O_2Na$:	Gefunden:
Na	7,11	6,90 %.

Kaliumsalz. Darstellung und Eigenschaften dem Natriumsalze vollkommen entsprechend.

0,6655 g des im Vakuum über Schwefelsäure getrockneten Salzes gaben 0,1612 g K_2SO_4.

	Berechnet für $C_{20}H_{29}O_2K$:	Gefunden:
K	11,49	11,21 %.

Ammoniumsalz. Durch Versetzen einer konzentrierten alkoholischen Lösung der l-Kolophonsäure mit einer ebenfalls konzentrierten alkoholischen Ammoniaklösung. Dünne, zu Büscheln vereinigte Prismen, die durch Wasser außerordentlich leicht zerlegt werden. Der Analyse nach war das Salz neutral.

0,5283 g Substanz gaben bei 758 mm und $t = 20^0$ 21,50 ccm Stickstoff.

	Berechnet für $C_{20}H_{29}O_2NH_4$:	Gefunden:
N	4,39	4,64 %.

Silbersalz. Natriumkolophonat wurde in 50prozent. Alkohol gelöst und das Silbersalz mit einer Auflösung von Silbernitrat in 50prozent. Alkohol gefällt. Voluminöser Niederschlag, der zur Reinigung in Äther aufgelöst und mit wäßrigem Alkohol gefällt wurde. Silberkolophonat ähnelt vollkommen den Silbersalzen der l-Sylvin- und Sapinsäure.

Zur Analyse wurde es mehrere Tage lang im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

I. 0,9111 g Substanz gaben 0,2363 g Silber.
II. 0,6327 g Substanz gaben 0,1646 g Silber.

	Berechnet für $C_{20}H_{29}O_2Ag$:	Gefunden: I.	II.
Ag	26,36	25,94	26,00 %.

Darstellung der l-Kolophonsäure aus der l-Sylvinsäure.

Die Darstellung geschieht ebenso und führt zu denselben Resultaten, wie wenn man als Ausgangsmaterial Kolophonium oder Sapinsäure verwendet. Der Schmelzpunkt der so gewonnenen l-Kolophonsäure ist bei 190,5°—192° gefunden worden, das spez. Drehungsvermögen $[\alpha]_D^{17°} = -55°$ ($c = 4{,}9978$ in alkoholischer Lösung).

Zur Analyse wurde die Substanz im Schiffchen mit Bleichromat vermengt.

0,3200 g Substanz gaben 0,9309 g CO_2 und 0,2922 g H_2O.

	Berechnet für $C_{20}H_{30}O_2$:	Gefunden:
C	79,47	79,34 %
H	9,33	10,22 „ .

Natriumsalz. Zur Analyse wurde das Salz im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0,6799 g Substanz gaben 0,1424 g Na_2SO_4.

	Berechnet für $C_{20}H_{29}O_2Na$:	Gefunden:
Na	7,11	6,79 %.

Warschau, Polytechnikum, Laboratorium für anorgan. Chemie.

Bemerkung zur Abhandlung: „Beiträge zur Darstellung und Kenntnis des Essigäthers von J. Habermann und H. Brezina“;[1])

von

A. Bogojawlenski und J. Narbutt.

Zu Anfang ihrer Abhandlung besprechen die Herren Habermann und Brezina die Bildung bzw. Darstellung des Essigsäureäthylesters mit Hilfe von H_2SO_4, sowie wasserentziehender Substanzen, wie sie schon von anderen früher benutzt worden sind. Sie unternehmen, die dabei in Betracht

[1]) Dies. Journ. [2] 80, 349—354 (1909).

kommenden Verhältnisse zu prüfen und zu untersuchen, ob man mit Hilfe letzterer Substanzen Essigäther darstellen kann. Bei ihren später angeführten Versuchen verwendeten sie calciniertes Kupfersulfat als Entwässerungsmittel.

Hierbei möchten wir die Herren Autoren an unsere, vor einigen Jahren erschienene Mitteilung „Esterifizierungsversuche“[1]) erinnern, nach der mit Hilfe verschiedener anorganischer Salze, darunter hauptsächlich entwässerten Kupfersulfats, viele Äthylester organischer Säuren dargestellt wurden. Mit Essigsäure wurden damals wenige Versuche angestellt, weil die Esterifizierung mittels Kupfersulfat sehr glatt von statten ging. — Seitdem werden im hiesigen Laboratorium viele Ester (darunter natürlich auch der Essigäther) auf die angeführte Art in großen Mengen bereitet.

Wir wünschen zu der Abhandlung der oben genannten Herren nur eins zu bemerken, daß wir mit dem Satze in ihrer Mitteilung: „haben wir uns entschlossen, über die gesammelten Erfahrungen schon jetzt zu berichten und uns damit dieses Arbeitsgebiet für die nächste Zeit vorzubehalten“ (a. a. O. S. 350), nicht einverstanden sind, weil wir uns in unserer zitierten Mitteilung die nähere Prüfung und Begründung dieser Esterifizierungsmethode für eine spätere Arbeit vorbehielten, was wir auch erwähnt haben (a. a. O. S. 3347 unten). — Da es uns noch nicht möglich gewesen ist, diese Arbeit in weiterem Umfange auszuführen, so haben wir nichts dagegen, wenn andere inzwischen damit beginnen, doch legen wir Verwahrung dagegen ein, daß uns die Möglichkeit genommen wird, noch einmal darauf zurückzukommen.

Dorpat, Chem. Universitätslaboratorium, 27. Januar 1910.

---

[1]) Ber. 38, 3344—3353 (1905).

Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Christiania.

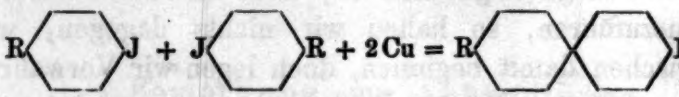
Über einige Kohlenwasserstoffe der Diphenylreihe;

von

Erling Schreiner.

F. Ullmann[1]) hat gezeigt, wie Diphenyl und p,p'-Ditolyl leicht durch Einwirkung von metallischem Kupfer auf Jodbenzol, bzw. das p-Jodtoluol, entstehen. Es ist mir durch diese Reaktion gelungen, einige höhere Kohlenwasserstoffe derselben Reihe darzustellen. Die betreffenden Jodverbindungen wurden einfach mit gleichen Gewichtsteilen Kupferpulver 2 bis 3 Stunden lang in einem langhalsigen Kolben aus Jenaglas gekocht. Das gewöhnliche „Naturkupfer" des Handels eignet sich viel besser, als das durch Fällung dargestellte Kupferpulver. Das Metall wurde nach und nach in kleinen Portionen zugesetzt.

Die Konstitution der gebildeten Kohlenwasserstoffe ergibt sich ohne weiteres aus der Bildungsweise:



p,p'-Diäthyldiphenyl,

Das zur Darstellung dieses Kohlenwasserstoffs benutzte p-Äthyljodbenzol wurde durch Diazotierung der entsprechenden Aminoverbindung und nachfolgende Behandlung mit Jodkaliumlösung erhalten.[2])

Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsgemisch mit Methylalkohol ausgekocht. Aus dem Filtrate schied sich der

[1]) Ann. Chem. 332, 38.

[2]) Vgl. eine folgende Abhandlung.

Kohlenwasserstoff in großen Mengen aus. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methylalkohol erschien er in weißen Kristallblättern. Aus 25 g p-Äthyljodbenzol wurden 6 g Kohlenwasserstoff erhalten. Schmelzp. 80°.

	Berechnet für $C_{16}H_{18}$:	Gefunden:
C	91,35	91,24 %
H	8,65	8,66 „ .

0,8250 g Substanz, in 22,09 g Benzol gelöst, ergaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,901°.

Berechnet für $C_{16}H_{18}$:	Gefunden:
M = 210,2	207,5.

p, p'-Diisopropyldiphenyl,

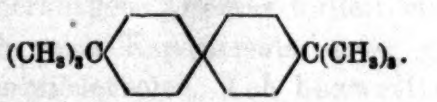
Das p-Isopropyljodbenzol wurde durch direktes Jodieren des Isopropylbenzols[1]) erhalten. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsgemisch mit Äther ausgezogen, der Äther abdestilliert und das Residuum aus einer Retorte fraktioniert. Der über 360° übergehende Anteil erstarrte bei Abkühlung. Auf Tonteller getrocknet und aus Methylalkohol umkristallisiert, bildete das p, p'-Diisopropyldiphenyl weiße Kristallblätter vom Schmelzp. 49°.

	Berechnet für $C_{18}H_{22}$:	Gefunden:
C	90,69	90,54 %
H	9,31	9,16 „ .

0,5372 g Substanz, in 17,27 g Benzol gelöst, ergaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,678°.

Berechnet für $C_{18}H_{22}$:	Gefunden:
M = 238,2	229,4.

p, p'-Ditertiärbutyldiphenyl,



Das nötige tertiäre Butylbenzol wurde nach dem gewöhnlichen Verfahren aus Isobutylchlorid, Benzol und Aluminium-

[1]) Vergl. eine folgende Abhandlung.

chlorid dargestellt.[1]) Alsdann wurde der Kohlenwasserstoff direkt jodiert[2]), wobei das p-Tertiärbutyljodbenzol[3]) vom Siedepunkt 250°—254° in guter Ausbeute erhalten wurde. Nach dem Behandeln mit Kupferpulver wurde die Masse mit siedendem Methylalkohol ausgezogen und die erhaltenen Kristalle aus demselben Lösungsmittel umkristallisiert.

Das p, p'-Ditertiärbutyldiphenyl bildet seideglänzende Kristallblätter vom Schmelzp. 122°.

	Berechnet für $C_{20}H_{26}$:	Gefunden:
C	90,16	90,49 %
H	9,84	10,15 „ .

0,3712 g Substanz, in 20,03 g Benzol gelöst, ergaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,348°.

Berechnet für $C_{20}H_{26}$:	Gefunden:
M = 266,3	266,2.

Versuche, das p, p'-Ditertiäramyldiphenyl in derselben Weise darzustellen, führten nicht zum Ziel. Es wurde nur eine hochsiedende Flüssigkeit ohne konstanten Siedepunkt erhalten, die nicht zum Kristallisieren gebracht werden konnte.

---

[1]) Bödtker, Bull. Soc. chim. [3] **31**, 966.
[2]) Vergl. eine folgende Abhandlung.
[3]) Vergl. Bödtker, Bull. Soc. chim. [3] **35**, 832.

Die Dampfstauungen v. Rechenbergs beim Vakuum des Kathodenlichts als Beweismittel für die neue Verdampfungstheorie;

von

F. Krafft.[1])

Da meine Veröffentlichung über „Das Sieden als Überwindung der Schwere und die Siedepunktsbestimmung unter gewöhnlichem Druck“[2]) in die Diskussion zwischen v. Rechenberg und mir über Vakuumdestillation hineingezogen wurde, muß ich auf den für Theorie wie Praxis gleich wichtigen Gegenstand, das Sieden als Überwindung der Schwere, genauer: der Massenträgheit, nochmals zurückkommen.

Die Erörterungen begannen mit einem Aufsatze v. Rechenbergs[3]), in welchem derselbe mir angebliche (hierüber siehe unten) Nichtberücksichtigung einer groben Fehlerquelle vorwirft, und namentlich behauptet, daß meine Bestimmungen der Siedetemperaturen „im Vakuum des Kathodenlichts“ infolgedessen „als Siedepunktsbestimmungen nicht verwendbar seien“, also auch ihre besondere Deutung hinfällig sei.

In meiner ersten Erwiderung[4]) habe ich nicht nur die Bedeutungslosigkeit einiger, gegen mich geltend gemachten Berechnungen oder Bestimmungen nachgewiesen, sondern auch gezeigt, daß v. Rechenbergs Darlegungen sich teilweise direkt widersprechen. Dieses letztere ist nun in seiner neuen Replik[5]) in noch weit höherem Maße der Fall. Denn hier bemerkt der Genannte, nach einigen für die Sache unwichtigen persönlichen Bemerkungen: „Ferner fordert mich Krafft auf, ich möchte doch seine Experimente unter genau denselben niedrigen Drucken wiederholen. Ich bezweifle ja gar nicht

[1]) Bei der Redaktion eingegangen am 21. Februar.
[2]) Dies. Journ. [2] 80, 469 (1909).
[3]) Daselbst 79, 475 (1909). [4]) Daselbst 80, 242 (1909).
[5]) Daselbst 80, 548 (1909).

seine tatsächlichen Beobachtungen, daß die Temperatur richtig abgelesen ist, daß zwischen den Elektroden das Kathodenlicht erstrahlte, daß die Dampfwolke diese oder jene Höhe gehabt hat. Ich bestreite nur seine Deutung dieser Versuche; ich bestreite, daß die Entstehung des Kathodenlichts und die dadurch gekennzeichnete geringe Tension des zwischen den Elektroden befindlichen Dampfes von ungefähr 0,001 mm in irgend welcher Beziehung zu der an anderer Stelle gemessenen Dampftemperatur steht", und mit dieser Erklärung glaubt er sich der unbequemen Verpflichtung einer meines Erachtens unbedingt erforderlichen experimentellen Prüfung bei seinen Angriffen auf eine Reihe größerer Experimentalarbeiten entziehen zu können. Es erscheint mir indessen unzweckmäßig, nach der soeben zitierten Erklärung v. Rechenbergs die Sache als spruchreif für das Votum der zahlreichen Interessenten zu betrachten und letzteres ruhig abzuwarten: indem zwei Seiten weiter unten in derselben neuen Abhandlung v. Rechenberg eine genau entgegengesetzt wirkende Erklärung abgibt: „Zur Bestätigung der Richtigkeit meiner Einwendungen gegen die Krafftsche Methode" (es ist die altbekannte dynamische Methode) „der Siedepunktsbestimmung hatte ich nachgewiesen, daß, wo ich auch seine und seiner Mitarbeiter Daten mit exakten Bestimmungen anderer Beobachter vergleichen konnte, sie vollständig falsch waren. In seiner Entgegnung, die auf viel weniger wichtige Tatsachen eingeht, ist keine Erklärung dieser Tatsache zu finden."

Außer für Glycerin, Heneicosan, Quecksilber, Natrium hat aber dieser Autor keine Daten gegen mich vorgebracht, so daß ich auch jetzt, gegenüber diesem letzteren erneuten Angriff zunächst auf diese vier Fälle nochmals kurz eingehen muß, um die mit solcher Schärfe wiederholte Behauptung v. Rechenbergs betreffend meine und meiner Mitarbeiter Siedepunktsbestimmungen endgültig auf ihre tatsächliche Grundlage zurückzuführen.

Zunächst berief sich der Genannte auf eine Siedepunktsbestimmung des Glycerins von E. Fischer und Harries, die ohne Korrekturangaben den Siedepunkt dieser Substanz unter 0,2 mm bei 143° fanden, worauf ich ihm erwidert habe[1]), daß

[1]) Dies. Journ. [2] 80, 260 (1909).

nach derselben Methode unmittelbar nachher (1903) von E. Erdmann der Siedepunkt des Glycerins bei 0,056 mm Druck und einer Steighöhe der Dämpfe von 175 mm bei 115°—116° gefunden wurde, womit in guter Übereinstimmung, als vorläufiger Grenzwert, die Temperatur von im Vakuum des Kathodenlichts überdestillierendem Glycerin konstant bei 100°—101° beobachtet worden ist, indem ein kleines Induktorium in der Hittorfröhre bereits kein Kathodenlicht mehr erzeugte.

Als zweites Beispiel für die angebliche Unbrauchbarkeit der Siedepunktsbestimmungen im Vakuum, das bis zum Eintritt des grünen Kathodenlichts für die Schlagweite eines kleinen Induktoriums getrieben wurde, stellte v. Rechenberg in seinem ersten Aufsatz (a. a. O. S. 484) die Behauptung auf, ich habe „die Siedetemperatur des n-Heneicosans $C_{21}H_{44}$ unter 0 mm Druck zu 129° gefunden", „welche Temperatur nach seiner Berechnung einem Druck von ungefähr 0,5 mm entsprechen würde." Demgegenüber zeigte ich in meiner Erwiderung, daß die Siedepunktsangabe von 129° für Heneicosan wiederholt ausdrücklich für eine größere Steighöhe der Dämpfe gemacht worden ist, während sich aus den für Eicosan $C_{20}H_{42}$ bei 93,5° und Nonadekan $C_{19}H_{40}$ bei 84,5° mit vorläufig möglichster Annäherung für 0 mm-Druck bestimmten Siedepunkten derjenige des Heneicosans durch Extrapolation sofort zu 101° ergibt. Da nun von Rechenberg sich mit Betonung mir gegenüber auf Dissertationsliteratur beruft, so muß ich dem Gesagten noch beifügen, daß der von ihm zum sachlichen Ausgangspunkt des Angriffs gemachte Heneicosansiedepunkt unter 0 mm annäherungsweise auch direkt bestimmt worden ist. In der Dissertation von P. Lehmann (Zürich 1906) heißt es nämlich Seite 35: „Destillation von Heneicosan im Apparat mit hoher Steigröhre (195 mm). Von dem ebenfalls aus Paraffin hergestellten Heneicosan, das den Schmelzp. 40,4° und den Siedep. 215° bei 15 mm Druck hatte, waren nur kleine Mengen zur Verfügung, und es gelang nicht, das geringe Quantum auf den zum Übergehen erforderlichen, relativ hohen Siedepunkt zu erhitzen, ohne daß heftiges Stoßen der Flüssigkeit anzeigte, daß starke Überhitzung vorhanden war. Immerhin konnte während kurzer Perioden ruhigen Siedens

festgestellt werden, daß zu einem regelmäßigen Übergehen eine untere Temperatur von ca. 135° notwendig war, während die ersten Tropfen oben, bei einer Einstellung des Thermometers auf ca. 102°—103,5° übergingen, was einer Differenz von ca. 32,5° entspricht.“ Dieser Siedep. 102°—103,5° ist also ein Geringes zu hoch gefunden worden; die berechnete Temperatur 101° jedenfalls genauer, aber der durch v. Rechenberg für den von ihm ohne jede Berücksichtigung der danebenstehenden Korrekturangaben zitierte Siedepunkt 129° ist keinesfalls unter einer Annäherung an 0 mm Druck bestimmt worden, sondern unter einer überlagernden Dampfsäule, die für die obige Angabe des unteren Thermometers von ca. 135° dann noch höher war, wie aus der bezüglichen Angabe sofort ersichtlich ist.

In seinem ersten Aufsatze hatte weiter v. Rechenberg darauf hingewiesen, daß Quecksilber und Natrium bei den von mir fürs Vakuum des Kathodenlichts angegebenen Siedetemperaturen, auf Grund der Messungen Anderer noch nennenswerte Tensionen besitzen, ca. 3 bzw. 2 mm. Abgesehen davon, daß man das Vakuum bekanntlich noch weiter treiben kann, als ich dies durchweg nur bis zum entstehenden grünen Kathodenlicht, bisweilen auch bis zu dessen Verschwinden für kleine Laboratoriumsinduktorien getan, und dann der Siedepunkt des Quecksilbers, vorläufig beobachtetes Minimum 151°[1]), noch mehrere Centigrade sinken wird, — so hatte ich selbst sofort hinsichtlich des Quecksilbers auf diesen Umstand, zu dessen vorläufiger Erklärung unter Hinweis auf den, ähnlich wie bei anderen Substanzen, bemerkenswerten scharfen Knick der Tensionskurve des Quecksilbers bei ca. 150° hingewiesen, welcher Hinweis in der ersten Erwiderung S. 259 ausführlich von mir zitiert wurde.

Ich komme nun zu der vierten und letzten angeblichen Tatsache, die nach v. Rechenberg schon für sich allein meinen Anspruch, zuerst unter genau angegebenen Bedingungen im Vakuum destilliert zu haben, als unberechtigt erweisen soll. Den Siedepunkt des Natriums habe ich[2]) für das eintretende Vakuum des grünen Kathodenlichts

[1]) Ber. 38, 247. [2]) Ber. 38, 262.

wiederholt zu 418° gefunden. v. Rechenberg sagt nun (a. a. O. S. 490): „In der Hansenschen Abhandlung ist eine Beobachtung der Siedetemperatur des Natriums unter vermeintlich Null-Millimeterdruck mitgeteilt; die Temperatur ist 418°. Nach A. Gebhardts[1]) Untersuchungen äußert aber gesättigter Natriumdampf bei 420° einen Druck von 2,0 mm, bei 400° 1,4 mm, also bei 418° 1,94 mm.“ Damit glaubt in der Tat v. Rechenberg, uns beide darüber belehrt zu haben, „daß eine Destillation im absoluten Vakuum nicht vorkommen kann.“ Die Originalarbeit A. Gebhardts ist eine Erlanger Dissertation, als solche 1904 erschienen, und verwendet gleichfalls die dynamische Methode: das Manometer in weiter Ferne von den Dämpfen.

Auf Seite 28 bemerkt der Verfasser, unmittelbar vor der, die Dissertation abschließenden tabellarischen Zusammenstellung der Zahlen des Natriums, über die Schwierigkeiten, mit denen er zu kämpfen hatte, u. a.: „Am Schluß einer jeden Doppelreihe, d. h. wenn wieder niedrigere Drucke erreicht wurden, platzte das Gefäß regelmäßig. Es konnten daher nur drei Doppelreihen erhalten werden. Daß die gefundenen Werte nicht so korrekt auf einer Punktreihe liegen können, wie es bei einfachen Tensionsbestimmungen, wie z. B. bei Hg der Fall ist, wo die Temperaturen schon viel niedriger sind, ist daher nicht wunderbar. Man bedenke nur auch, daß die Messungen hier möglichst rasch vorgenommen werden mußten, weil das Gefäß niemals sehr lange den Angriffen des Natriums standhielt. Die gefundenen Zahlen sind:“ (folgen die abschließenden Tabellen). Aus den gefundenen Zahlen, deren Divergenz übrigens Gebhardt diskutiert, ohne ihre nähere Ursache zu kennen, seien als Beleg für die mangelnde Übereinstimmung und daher völlige Unsicherheit der Resultate nur die folgenden Zahlen angeführt:

I. Versuchsreihe.

Na 364°: 1,7 mm, 461°: 3,9 mm, 560°: 34,5 mm, 566°: 41,9 mm Druck.

II. Versuchsreihe.

Na 390°: 1,3 mm, 460°: 4,6 mm, 560°: 74,0 mm, 567°: 33,8 mm Druck.

---

[1]) Ann. Phys., Beibl. 29, 945 (1903).

Für die Temperaturdifferenz von 97° nähme in der ersten Reihe der Druck hiernach um 2,2 mm zu, für die kleinere Temperaturdifferenz von 70° findet man in der zweiten Reihe dagegen die größere Druckzunahme von 3,3 mm. Gebhardt findet aber in einer Schlußtabelle seiner Dissertation durch graphische Interpolation aus seinen so stark divergierenden Werten für Natriumdampf bei 420° den Druck von 2 mm, und dieses unsichere Resultat betrachtet v. Rechenberg (a. a. O. S. 490) als eine ausreichende prinzipielle Widerlegung meiner Siedepunktsbestimmungen.

Man versteht hiernach, warum ich auf die erstgenannten wie auch auf diese Anführung v. Rechenbergs in seiner Abhandlung gegen die „Vakuumdestillation" (deren Namen er übrigens auch beseitigen will) in meiner ersten Erwiderung kein Gewicht legte und dieselben auch jetzt seiner (s. o.) summarisch wiederholten Behauptung gegenüber ebensowenig als erheblich anerkennen kann. —

Nunmehr gehe ich auf die Basis der v. Rechenbergschen Beanstandungen, auf die mir vorgeworfene Quelle meiner angeblich fehlerhaften Daten ein. Auf ganz dieselbe „wenig beachtete Fehlerquelle", die v. Rechenberg zum Gegenstand seines ersten Aufsatzes macht und neuerdings nochmals zu einem Angriffe auf meine Resultate benutzt, habe ich, mit fast denselben Worten wie auch er, bereits mehrere Jahre vorher nachdrücklichst aufmerksam gemacht, aber zugleich beigefügt, daß es leicht sei, dieselbe annähernd zu vermeiden. Da meine fragliche Darlegung auch jetzt noch durch den Genannten (s. u.) mißdeutet wird, muß ich dieselbe hier wörtlich zitieren. Berichte 38, 25 f. werden von mir zunächst zwei Destillationsversuche von Palmitinsäure, $C_{16}H_{32}O_2$, beschrieben, die unter möglichst einfachen und normalen Bedingungen ausgeführt wurden, und im Anschluß daran heißt es (a. a. O. S. 246):

„Das Ergebnis dieser beiden Versuche ist also, daß Palmitinsäure unter einem Druck von 195 mm (Höhe) ihres eigenen Dampfes bei 156° siedet, unter verschwindenden Dampfsäulen aber bei 127°—128°. Die Differenz dieser beiden Siedetemperaturen beträgt also ca. 28,5°.

Für die Praxis der Vakuumdestillation, wie für

Siedepunktsbestimmungen im Vakuum überhaupt von wesentlichem Interesse ist folgende Modifikation des Versuchs. Der Siedezylinder samt Steigrohr wurde von einem Glaszylinder umgeben, welcher unten in die geschmolzene Woodsche Legierung eintauchte, oben dem Dampfableitungsrohr angepaßt und mit Asbestpapier zugedeckt worden war. Dadurch wurde die Luft um das Steigrohr von der geschmolzenen Legierung aus stark, auf etwa 125°, erwärmt und für die Dämpfe im Steigrohr die Abkühlung verhindert. Die untere Siedetemperatur stieg dadurch, unter den übrigen Bedingungen des vorigen Versuches, von 155°—156°, und zwar sowohl beim Eintauchen, wie auch $^1/_2$ cm oberhalb der Flüssigkeit, auf 160°—161°, zeigte also bereits eine bedeutende Steigerung; noch weit stärker wurde aber die Temperatur der Dämpfe oben, im Niveau des Abflusses, erhöht, indem sie von 127° bis 128° auf ca. 154°—156° stieg. Es findet also beim Erhitzen der Steigröhre von außen, bzw. bei einer Verhinderung ihrer Abkühlung ein starkes Zusammenrücken der unteren und oberen Temperatur statt, wobei namentlich das von praktischer Bedeutung ist, daß durch bedeutende Kompression und Überhitzung der obersten Dampfschichten, die bei einer solchen Steighöhe schon von vorneherein unter einem meßbaren Druck stehende Flüssigkeit, wie auch die untersten Dampfschichten keine allzu große Temperaturveränderung erleiden. Es liegt hier also eine Fehlerquelle vor, die man zwar leicht annähernd, niemals aber ganz vollkommen, wird vermeiden können."

Die oben diskutierten Tatsachen, die v. Rechenberg vorgebracht hat, beweisen nun, daß ich diese Fehlerquelle stets nach Möglichkeit und damit auch sehr annähernd vermieden habe. Sonach hat v. Rechenberg schon in seinem ersten Aufsatz: „Über eine wenig beachtete Fehlerquelle bei Siedepunktsbestimmungen unter vermindertem Druck" übersehen, daß ich genau dieselbe Fehlerquelle, vor der auch er warnt, mehr als vier Jahre vor ihm an einem experimentellen Beispiel demonstriert habe, um Anfänger auf dem Gebiete der Vakuumdestillation vor derselben zu schützen. Nicht leicht kann sich Jemand über die Bedeutung meines zur Warnung den normalen Versuchen im gleichen, genau beschriebenen

Apparate gegenübergestellten Versuchs mit Wärmeschutz täuschen; trotzdem gibt v. Rechenberg nunmehr diesem Versuch die folgende irrtümliche Deutung:[1]) „(Krafft) hat sogar durch einen eigenen Siedeversuch bewiesen, daß nicht die Schwerkraft, sondern nur die Kondensation das Temperaturgefälle seiner Dampfwolken bewirkt, ohne daß er freilich selbst diesen Schluß gezogen hat. Als er nämlich sein Siederohr mit einem Glaszylinder umgab, der ebenfalls in das geheizte Woodsche Metallbad eintauchte, wurde die Temperaturdifferenz der Dampfwolke, die zuvor ohne den Wärmeschutz 27° betrug, bis auf 4° reduziert. Diesen Versuch leitet er mit den Worten ein, daß die Temperaturdifferenz zwischen den unteren und oberen Dampfschichten durch genügend rasche Dampfentwicklung und Erwärmung des ganzen Apparates auf ein Minimum reduziert werden kann.

Sehr anschaulich wird übrigens durch diesen Parallelversuch gezeigt, daß Kraffts Siedetemperaturen keinen allgemeinen, unabhängig von der Versuchstemperatur gültigen Wert haben. Denn ohne Wärmeschutz des Apparates und bei langsamer Destillation hatte die obere Dampfschicht, deren Temperatur Krafft als die Siedetemperatur bei 0 mm bezeichnet, eine Temperatur von 127°, dagegen mit Wärmeschutz des Apparates und bei schnellerer Destillation 154°. Letzteren Falls wurde der Dampf in dem zu engen Siederohr durch die gesteigerte Dampfentwicklung stärker gedrosselt."

Bei dieser Auseinandersetzung übersieht v. Rechenberg nur das Wesentliche, nämlich daß der obige Versuch von mir, im Anschluß an zwei vorausgehende, möglichst normale Bestimmungen, lediglich mitgeteilt wurde, um zu demonstrieren die Unmöglichkeit einer annähernden Siedepunktsbestimmung oder auch nur einer alsbaldigen konstanten Temperatureinstellung, bei Überhitzung und Kompression der oberen Dampfschichten in dem damals sehr genau beschriebenen Apparat für das Niveau des Abflusses, woselbst sich das Thermometer befand. Dieser Apparat bestand aus einer etwa 30 mm weiten Steigröhre, die in der gewollten Höhe von 195 mm einfach knieförmig schräg abwärts

[1]) Dies. Journ. [2] 80, 553 (1909).

gebogen war und so ohne Verengung oder Drosselung der Dämpfe auch als Übergangsrohr zur kugelförmigen, gut abgekühlten Vorlage diente. Aber zu dem für das Erreichen minimaler Drucke und Siedetemperaturen im Abflußniveau ungünstigen Umstande solcher Überhitzungen wurde mit besonderer Betonung als günstig für die Praxis der Vakuumdestillation, ja als ein, eine solche — in Übereinstimmung mit allen bezüglichen Arbeiten — in bequemer Weise erst ermöglichender Umstand hervorgehoben, daß bei einer derartigen Steighöhe (übrigens auch schon bei viel geringeren) selbst bei einer mäßigen Überhitzung die von vorneherein unter einem meßbaren Druck stehende Flüssigkeit, wie auch die untersten Dampfschichten keine allzu große Temperaturveränderung erleiden. Wie mein obiges Zitat zeigt, änderte sich im vorliegenden Falle die Dampftemperatur bei stärkerer Erhitzung im Abflußniveau um 27°—28°, in der Flüssigkeit dagegen nur um 5°: das Beispiel gibt außerdem einen extremen, schon bei der geringsten Übung leicht zu vermeidenden Fall wieder, so daß in der Laboratoriumspraxis, sobald man mit einer bestimmten Dampfsäule arbeitet, die Siedetemperatur beim Vakuum des grünen Kathodenlichts, wie es einem kleinen Induktorium von geringer Schlagweite entspricht, zweifellos eine Konstante ist.

Es ist ein Fehlgriff v. Rechenbergs, der sich nur daraus erklärt, daß derselbe wohl niemals eine Vakuumdestillation bei Kathodenlicht ausgeführt hat, aus meinem obigen Versuch zu schließen, daß „nur die Kondensation" das große Temperaturgefälle in beträchtlichen Steighöhen der im Vakuum erzeugten Dampfsäulen bewirke. Denn bei der gröbsten Ausführung des fraglichen Versuchs bemerkt man sofort, daß die Dampfsäule mit dem starken und fürs Vakuum charakteristischen Temperaturgefälle nicht verschwindet, sondern nur in auffälliger Weise im Apparate weiter vorrückt, an diejenige Stelle desselben, die nunmehr der gewöhnlichen Luftkühlung ausgesetzt ist. — Verwendet man für diesen Fundamentalversuch beispielsweise einen Siedezylinder von 40 cm Höhe (Fig. 1) an Stelle des früher benutzten, von nur 20 cm Steighöhe, dann erhöht sich

zwar, nachdem man die Steighöhe *a* bis *b* umhüllt hat, die untere Siedetemperatur bei *a*, wie angegeben, für beginnendes grünes Kathodenlicht von ca. 155° auf ca. 160°, und die obere Siedetemperatur bei *b* von 127°—128° auf ca. 155° — aber von dieser oberen auf ca. 155° erhitzten Dampfschicht setzt sich nunmehr das Sieden unter rascher Erhöhung der Dampfsäule um weitere ca. 20 cm nach oben fort, und man findet nunmehr hier oben das für die Annäherung an Nullmillimeterdruck charakteristische Temperaturgefälle — von ca. 155°

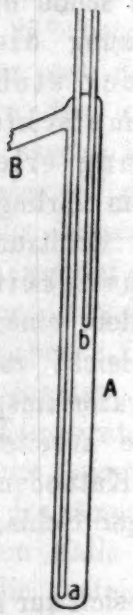


Fig. 1.

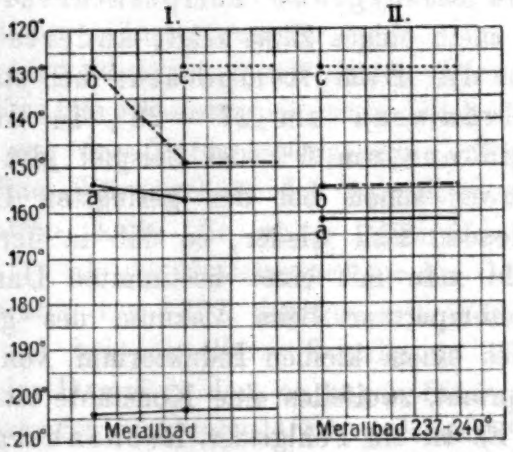


Fig. 2.

bei *b* auf ca. 127° im ungefähren Niveau des Abflusses bei langsamem Überdestillieren ins Dampfableitungsrohr *B*. — Die Temperaturen können selbstverständlich durch die besonderen Bedingungen des Versuchs um unwesentliche Beträge schwanken, werden aber stets, ganz schroffe Abkühlung ausgenommen, von derselben Größenordnung bleiben, wie zwei weitere Destillationsversuche im gleichen Zylinder zeigen mögen (Fig. 2).

I. Umgibt man die Steigröhre von *a* bis *b* mit einem Glaszylinder, den man nicht wie obenstehend in die geschmolzene Woodsche Legierung eintaucht, sondern nur auf die auf dem Metallbad aufliegenden Asbestplatten aufstellt,

dann ist der Wärmeschutz gegen Luftkühlung für die Strecke von *a* bis *b* etwas geringer, wie beim obigen früheren Versuch. Gleichzeitig wurde die Badtemperatur zur Vermeidung von Täuschungen von 204° auf 203° erniedrigt. Infolgedessen steigt die Dampfsäule jetzt nur um etwa 150 mm über *b* hinaus, die Temperatur bei *a* erhöht sich gleichzeitig von 154° aus 157°, bei *b* von 128° auf 149°, um sich ca. 30 mm unter der oberen Grenze auf 128° einzustellen. Die Siedetemperatur der Palmitinsäure wurde im Einklang hiermit schon früher für eine Steighöhe der Dämpfe von 150 mm auf 149° (beginnendes grünes Kathodenlicht) angegeben.[1]) Resultat des Versuchs: Normales Vorrücken des Temperaturgefälles im Steigrohr nach oben hin.

II. Läßt man jede Umhüllung des Steigrohrs weg, erhöht dagegen die Temperatur des Metallbads von 204° auf 237° bis 240°, dann steigt bei beginnendem grünen Kathodenlicht die Temperatur bei *a* von ca. 155° auf 161°—162°, bei *b* von ca. 127° auf 154°—155°, und beträgt nunmehr ganz oben, 15—20 mm unterhalb des Niveaus der langsam übergehenden Dämpfe, 128°—129°. Die Erhöhung der Badtemperatur hebt somit die Dampfsäule einfach in die Höhe, ohne an dem für die Annäherung von ca. 1 mm an ca. 0 mm charakteristischen Temperaturgefälle etwas zu ändern.

Des Vergleichs halber kann man sich leicht davon überzeugen, daß z. B. frisch rektifiziertes Handelsanilin bei 746 mm Luftdruck in dieser Steigröhre bei derselben Metallbadheizung lebhaft siedend in der Flüssigkeit ca. 183,2° und in einer Höhe des Dampfes von 40 cm ca. 183,1° angibt, mit recht scharfer Begrenzung des Dampfes gegen die relativ kalte Luft im Steigrohr: wonach beim Vakuum des Kathodenlichts für derartige Steighöhen in Glasröhren bei Luftkühlung die Temperaturgefälle mehrere hundertmal größer sind, als unter gewöhnlichem Druck, wenn man in beiden Fällen die obere, dem Quecksilber-Thermometer schwer zugängliche Übergangszone von 1—2 cm abrechnet.

Ich will schließlich, um die Unabhängigkeit des Temperaturgefälles von der Apparatur zu erweisen, gegenüber v. Rechenberg kurz zeigen, daß auch bei dem von mir be-

[1]) Ber. 32, 1628.

schriebenen Drosselungsversuch und im nämlichen Apparate, trotz Zusammenrückens der Temperaturen im Steigrohre selbst, das für Tensionsabnahmen von ca. 1 mm nach ca. 0 mm hin so charakteristische starke Temperaturgefälle — zugleich ein Beweis für die Annäherung der oberen Dampfschichten bei der Vakuumdestillation an einen Nullmillimeterdruck — nicht verschwindet: es verlegt sich nur, indem sich die Destillation lebhaft in das Dampfableitungsrohr fortsetzt, in eben dieses Ableitungsrohr, in welchem sich das Gefälle ebenso leicht messen läßt, wie vorher im Steigerohr. Die Fehlerquelle, vor der ich selbst bereits vor 5 Jahren warnte, ist also für den Geübten leicht zu vermeiden. Schmilzt man nämlich in das Ableitungsrohr *B* (Fig. 3), dem man zur bequemen Beobachtung nur ein geringes Gefälle gibt, eine Glasröhre *e d c* ein, dann zeigt ein in diese eingeführtes Thermometer, mit *c* beginnend, sobald dieser Punkt völlig von den übergehenden Dämpfen eingehüllt ist, die vorher bei *b* beobachtete Minimaltemperatur von 127° bis 128° bei eben beginnendem grünen Kathodenlicht, und wenn man die Thermometerkugel zugleich mit den von *c* nach *d* vorrückenden Dämpfen in derselben Richtung vorrücken läßt, dann zeigt das Thermometer konstant 127°—128°; erst nachdem die Dämpfe bei *e* anprallen, was aus der partiellen Kondensation ersichtlich, und bis in die Kugel *D* eintreten, steigt die Temperatur bei *d* auf 129° bis 132°. Vermeidet man Überhitzung bis *d*, dann kann man bei *d* bis zum Schluß für beginnendes grünes Licht 127° bis 128°, bei noch besserem Evakuieren auch etwa 10° tiefere Temperaturen als Dampftemperatur der Palmitinsäure für annähernden Nullmillimeterdruck ablesen. Zwei rasch hintereinander mit Palmitinsäure ausgeführte Kontrollversuche, der eine bei beginnendem, der andere bei für das kleine Induktorium verschwindendem grünen Kathodenlicht, gaben dieses Resultat mit vollster Deutlichkeit.

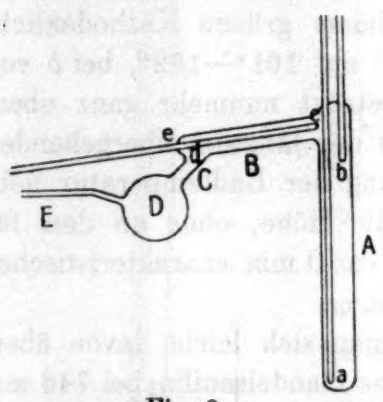


Fig. 3.

I. Zeit	Metallbad	Thermometer bei:		
		a) (unten)	*b*) (oben)	*c*) (seitlich)
3,05	196°	153°	127°	unter 62°
3,10	196°	153°	127°	unter 62°
3,15	197°	153°	136°	127° (*c*)

Die Destillation ist jetzt 20—25 mm über *c* hinaus ins Dampfableitungsrohr vorgerückt, und steigt alsdann bei *c* auf 129°—130° unter fortgesetztem Vorücken der Dämpfe; läßt man jedoch die Thermometerkugel den zur Vorlage *D* vordringenden Dämpfen stetig bis auf 20—25 mm folgen, dann zeigt das Thermometer von *c* bis *d* langsam vorrückend stets 127°—128°. Gleichzeitig steigen aber die Temperaturen bei *a* und *b* nach der im früheren Drosselungsversuch angegebenen Grenze hin (vgl. Fig. 4).

3,20	202°	157°	142,5°	127°—128° (*c*—*d*)

Sobald die Dämpfe *B* und *C* erfüllen und bis in die Kugel *D* gedrungen sind, steigt auch bei *d* die Temperatur auf 129°—132°:

3,25	202°	157°	145°	125° (*d*)
3,28	210°	159°	150°	132° (*d*)

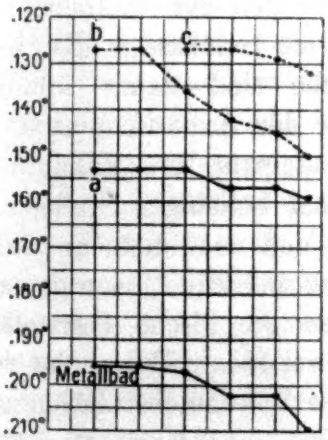


Fig. 4.

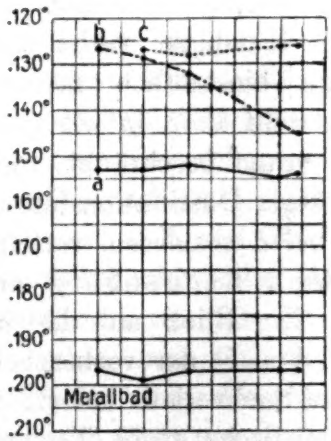


Fig. 5.

II. Nachdem durch den ersten Versuch alle adsorbierte Luft von den Wänden des Apparats weggekocht war, ließ sich, nach dem Zurückschmelzen die Palmitinsäure aus *D* ins Siederohr *A* (ohne daß hierbei der Apparat geöffnet wurde), leicht ein noch vollkommeneres Vakuum herstellen, aber das Resultat (vgl. Fig. 5) war im wesentlichen genau dasselbe. Nur wurde diesmal durch konstante Badtemperatur und Re-

gulierung der Niveaus des Bades und der rasch destillierenden Substanz die Überhitzung zum Schluß vermieden.

Zeit	Metallbad	Thermometer bei:		
		a) (unten)	*b*) (oben)	*c*–*d*) (seitl.)
4,10	197°	153°	126°–127°	—
4,15	199°	153°	128°—129°	127°
4,20	197°	152°	132°	128°
4,30	197°	155°	143°	126°
4,32	197°	154°	145°	126°

Stauung der Dämpfe am oberen Ende des Siederohrs *A* bewirkt also nur eine Abbiegung und Verdrängung derselben ins seitliche Abflußrohr *B*, sodann nach *C* und in den Rezipienten *D*, indem vom Anfang bis zum Ende der Destillation, vom Boden des Siederohrs bis zur Kondensationsstelle, stets dasselbe große Temperaturgefälle zu beobachten ist, aus welchem man auf das über oder vor den Dämpfen befindliche große Vakuum zu schließen hat. Die Fehlerquelle, vor welcher mit aller Deutlichkeit zuerst ich, und erst mehrere Jahre nachher v. Rechenberg, ohne meine Arbeiten näher zu kennen, gewarnt hat, ist somit für den der Vakuumdestillation Kundigen nicht vorhanden: die Schlüsse v. Rechenbergs hinsichtlich meiner Versuche sind damit hinfällig. Man sieht aber, in wie große Fehler der Experimentator, der sich darauf beschränkt, die Siedetemperatur fürs Vakuum bei beliebiger Destillationsführung an einer beliebigen Stelle, z. B nur bei *b* abzulesen, verfallen kann; und noch mehr derjenige, der wie v. Rechenberg niemals Vakuumdestillationen gemacht hat. Ein Blick auf die beigegebene graphische Darstellung (Fig. 4 u. 5) der vorbeschriebenen zwei Kontrollversuche zeigt diesen Sachverhalt sofort: das für die Vakuumdestillation charakteristische große Temperaturgefälle, welches etwa dem Verschwinden des letzten Einmillimeterdrucks entspricht, bleibt bei sehr verschiedenen Destillationsführungen ganz oder nahezu dasselbe, es verschiebt sich nur im Destillationsapparat je nach den Umständen. Dies ergibt sich für den aufmerksamen Leser schon aus meiinen früheren Arbeiten sofort: bereits formuliert wurde die Tatsache u. a. Ber. 36, 1692.

Die Versuche sind ein weiterer Beleg für meine obigen

Sätze, daß „für die Praxis der Vakuumdestillation wie für Siedepunktsbestimmungen im Vakuum überhaupt“ .... „namentlich das von praktischer Bedeutung ist, daß durch bedeutende Kompression und Überhitzung der obersten Dampfschichten die bei einer solchen (größeren) Steighöhe **schon von vorneherein unter einem messbaren Druck stehende Flüssigkeit**, wie auch die untersten Dampfschichten keine allzu große Temperaturveränderung erleiden.“

Daß dieser Druck leicht annähernd meßbar ist, ergibt sich daraus, daß in derselben Abhandlung[1]) am Schluß einer Messungsreihe für 11 Substanzen „die Proportionalität zwischen Molekulargewicht und Siedepunktsdifferenzen bei gleichbleibender Steighöhe“ während des Siedens im Vakuum des Kathodenlichts festgestellt werden konnte: Womit der Einfluß der Masse der Moleküle auf das Sieden bewiesen ist, da das Molekulargewicht der Masse der Moleküle proportional ist.

Übrigens wurde von mir in der, den Gegenstand vorläufig abschließenden[2]) Abhandlung a. a. O. bemerkt, „daß die Messungen (Siedepunktsbestimmungen usw.) von uns keineswegs als Präzisionsmessungen betrachtet, sondern noch für verbesserungsfähig gehalten wurden.“ Wer nun auf diesem Wege in dem von mir erschlossenen Gebiet weiter vordringen will, kann bequem an meine leicht immer wieder erhältlichen Daten anknüpfen, das erhaltene große Vakuum mit den seither vervollkommneten Apparaten noch ein Geringes verbessern, aufs Genaueste feststellen und die Temperaturen, z. B. mit Thermoelementen noch präziser messen. Die Siedepunktszahlen sinken dann, wenn z. B. selbst große Induktorien von 20—30 mm Schlagweite kein Kathodenlicht mehr geben, nochmals ein Geringes; für Palmitinsäure beispielsweise um einige Centigrade; an dem Wesen der Resultate wird dadurch nicht das Geringste geändert.

Aber nicht nur zu Beginn der streitigen Versuchsreihe wurde durch den, vorstehend von mir nochmals zur experimentellen Diskussion gestellten, Versuch vor der in Rede stehenden Fehlerquelle der Dampfstauungen gewarnt, auch der Schlußsatz (S. 250) lautet: „Will man richtige (d. h. streng vergleich-

[1]) Ber. 38, 249. [2]) Ber. 38, 262.

bare) Resultate erreichen, so muß man die Destillation in der Weise durchführen, daß nur langsames Übergehen und ruhiges Abfließen der Dämpfe in die Vorlage stattfindet; bei einem zu schnellen Destillieren" (wie man es zuweilen aus praktischen Gründen bevorzugen wird) „entstehen infolge der sehr rasch emporsteigenden Dämpfe innere Reibung und Druck gegen die obere Wölbung, wodurch natürlich die Temperaturen beeinflußt werden." Beachtet man diese Warnung, so ist es leicht, „diese Fehlerquelle annähernd, wenn auch nicht ganz vollkommen, zu vermeiden." Daß sie bei praktischen Destillationen „nicht ganz vollkommen" vermieden werden kann, rührt, wie die obigen Versuche illustrieren, daher, daß die Verdampfung nach meiner Auffassung ein in die Höhe Heben der Moleküle ist, und das Abdrängen in ein seitliches Ableitungsrohr wieder eine neue Arbeitsleistung für sich. Infolge der Berücksichtigung dieser Umstände durch mich wird es aber v. Rechenberg kaum möglich sein, mir in meinen und meiner Mitarbeiter Untersuchungen auch nur einen gröberen prinzipiellen Fehler durch das Experiment, von dem er sich noch immer zurückhält, nachzuweisen: sachgemäße Verbesserungen der Details und den Ausbau des neuen Gebietes werde ich jederzeit dankbar begrüßen.

Das Sieden im Vakuum als Atmosphärenbildung;

von

F. Krafft.[1])

Durch v. Rechenbergs wiederholte Kritik des von mir aufgestellten und durch zahlreiche Experimente mit vergleichbaren Substanzen gestützten Satzes: daß der Siedepunkt eine Funktion des Molekulargewichts ist, und daß die Überwindung der Massenträgheit neben derjenigen molekularer Kräfte unter jedem Druck, und auch im Vakuum, eine wesentliche Arbeitsleistung der in den gasförmigen Zustand übergehenden Moleküle ist, werde ich zu einigen weiteren Bemerkungen auch über diese theoretisch wichtige Frage veranlaßt.

[1]) Bei der Red. eingegangen am 21. Februar 1910.

Neuerdings erklärt nämlich der Genannte:[1]) „Ich muß gestehen, daß ich hiernach nicht erkennen kann, was seine (Kraffts) Dampftemperaturen bedeuten sollen. Siedepunktsbestimmungen sollen es also nicht sein", sowie ferner (a. a. O. S. 551): „Krafft streitet gegen die Grundlage der kinetischen Gastheorie, wenn er der Ansicht ist, es könne Dämpfe ohne eigenen Druck geben", und endlich (a. a. O. S. 554): „Die Krafftsche Hypothese von der Schwerkraft als Ursache (seiner Dampftemperaturen bzw. Siedepunktsbestimmungen) läßt sich aus seinen Siedeversuchen, die sich genügend durch die Dampfkondensation erklären lassen, nicht folgern."

Das praktische Interesse, welches nach der Minderdruckdestillation nunmehr auch durch meine Arbeiten die eigentliche Vakuumdestillation bereits gewonnen hat, legt mir gegenüber solchen Fragen und Bedenken in der Tat die Pflicht, teils der Beantwortung, teils der Widerlegung auf.

Wie v. Rechenberg in seiner ersten Abhandlung immer nur Messungen Anderer, ohne sich von deren Richtigkeit zu überzeugen, gegen die Brauchbarkeit meiner Resultate vorführt (siehe die vorausgehende Mitteilung), so sucht er jetzt eine ganze Theorie, die kinetische Gastheorie, namentlich in seinen beiden letztzitierten Sätzen, gegen mich vorzuführen. Gerade die Berücksichtigung der Schwerkraft wird aber von der kinetischen Gastheorie, sowie sie an die beobachteten Tatsachen herantritt, mit in den Vordergrund gestellt.

Die Belege für diesen Standpunkt der Theoretiker sind sehr zahlreich; beispielsweise heißt es im „Handbuch der Physik" von Winkelmann (2. Aufl.), Bd. III (1906), in dem von Prof. G. Jäger bearbeiteten Hauptabschnitt „Die kinetische Theorie der Gase" auf S. 703 wörtlich:

„Druck".

„Bisher betrachteten wir das Gas immer ohne Rücksicht darauf, ob es von einem Gefäß umschlossen ist, oder nicht. Aus der kinetischen Theorie folgt ohne weiteres, daß sich ein Gas, welches sich nicht in einem allseits geschlossenen Gefäß befindet, oder auf welches keine äußeren Kräfte, wie z. B. die Schwerkraft, wirken, immer mehr ausdehnen

[1]) Dies. Journ. [2] 80, 550 ff.

muß, da sich ja die umherfliegenden Moleküle immer weiter zerstreuen."

Ein Gas oder einen Dampf, auf welches die vom Autor des „Handbuchs" als wichtigste äußere Kraft einzig genannte Schwerkraft nicht einwirkt, haben wir aber auf der Erdoberfläche nicht. Diese Einwirkung hat bekanntlich zur Folge, daß die Moleküle des Gases oder Dampfes an der Entfernung vom Gravitationszentrum, praktisch gesprochen an der Entfernung von der Erdoberfläche in den umgebenden Raum, gestört oder verhindert werden. Ich brauche nicht auszuführen, daß allen gasförmigen Systemen voran die atmosphärische Luft sich in diesem Falle befindet. Und die Luft übt, wie Jedermann weiß, nach ihrer unteren Grenze, der Erdoberfläche zu einen sehr großen Druck aus; da aber jeder Druck in stabilen Systemen einen Gegendruck voraussetzt, pflegt man nach ihrer oberen Grenze hin keinen ähnlichen wägbaren Druck mehr anzunehmen. Was man nun an der weit über die kritische Temperatur ihrer Hauptbestandteile erhitzten Luft erst in einer sehr großen Höhe finden und aus bekannten Gründen nicht unmittelbar untersuchen kann: Abgrenzung einer dehnbar flüssigen Schicht gegen den darüber befindlichen relativ leeren Raum mit nach oben hin immer mehr verschwindendem Druck — ein ganz gleichartiges Phänomen habe ich bei meinen Vakuumdestillationen in zahlreichen Fällen — mit sehr hochmolekularen oder schwer flüchtigen, weit unterhalb ihrer kritischen Temperatur befindlichen Dämpfen — schon in kleinen Räumen mutatis mutandis untersuchen und als solches vorführen können. Durch diese Tatsachen aber — die Existenz von Gasen und Dämpfen, die als „dehnbare Flüssigkeiten" den ihnen zugänglichen Raum nicht ganz ausfüllen, erledigen sich die Sätze v. Rechenbergs: „Die wesentlich notwendige Eigenschaft von Dämpfen und Gasen besteht in der Bewegung ihrer Moleküle, deren Stöße auf die den Gasraum abschließenden Wände Tension, Spannung oder Druck genannt wird. Eine Materie ohne diesen Druck auf die umschließenden Wände ist kein Gas oder Dampf." Da jedoch v. Rechenberg (a. a. O. S. 548) offenbar nicht die Absicht hat, „meine Experimente unter genau demselben niedrigen Druck zu wiederholen" und sich hierdurch

von der Einseitigkeit seiner theoretischen Vorstellungen zu überzeugen, so muß es mir genügen, wenn andere dies bereits mit positivem Erfolge getan haben.

Denn v. Rechenberg steht noch auf dem Boden einer physikalischen Anschauungsweise, welche zwar historisch interessant, aber dem heutigen Wissen, und jedenfalls der atomistischen Theorie längst ferne gerückt ist. Wer kennt nicht jene uralten Darstellungen, auf denen ein Luftgott mit erhobenen Armen den Himmel stützt? was bekanntlich besagen sollte, daß die Luft den ganzen damals angenommenen Weltraum vollkommen ausfüllt und die Himmelskugel durch ihren Druck trägt, etwa wie die Luft das in einer Seifenblase oder einem anderen kleinen, allseits geschlossenen elastischen Gefäß tut. Seitdem ist die Luft aus einem Weltelement einstweilen zu einer räumlich unbedeutenden Oberflächenschicht an der Erdoberfläche geworden. Aber trotzdem kommen für von Rechenberg Gase oder Dämpfe nur insoweit in Betracht, als sie mit wägbarem Druck nach allen Seiten auftreten.

Über die durch meine Untersuchungen, hauptsächlich an von mir teilweise zu diesem Zwecke zugänglich gemachten oder synthetisch dargestellten hochmolekularen aliphatischen Substanzen beleuchtete tatsächliche Sachlage habe ich mich bereits mehrfach in vorausgehenden Mitteilungen deutlich geäußert, beispielsweise Berichte 36, 1691 (1903):

„Das Sieden im Vakuum als Atmosphärenbildung.

Untersuchungen, aus welchen sich die beim Sieden im Vakuum herrschenden Regelmäßigkeiten mit größter Schärfe ergeben[1]), führen zu der bemerkenswerten Konsequenz, daß die Überwindung des atmosphärischen Luftdrucks beim Sieden einer Substanz etwas zwar unter gewöhnlichen terrestrischen Bedingungen stets Erforderliches, aber trotzdem für das Wesen des Siedephänomens ganz Nebensächliches ist. Um nicht zu sehr von der alten einseitigen Anschauungsweise, die das Sieden als Überwindung des atmosphärischen Drucks definiert, abzuweichen, kann man auf Grund der zitierten Untersuchungen einstweilen die Definition, wonach das Sieden in einer „Atmosphärenbildung“ besteht, gleichviel ob nebenher

[1]) F. Krafft, Ber. 32, 1623 (1899).

auch noch der Luftdruck zu überwinden ist oder nicht, als durch obige Arbeit streng experimentell bewiesen und als die bis auf weiteres umfassendere Definition betrachten. Es wird also bei Anwendung eines der üblichen Destillationsapparate die mit Sieden oder gleichbedeutend mit Destillieren einer Flüssigkeit bezeichnete Operation sich — vorausgesetzt, daß die Flüssigkeit auch im Vakuum noch als solche existenzfähig ist — ganz unabhängig vom Luftdruck stets unter denselben Erscheinungen, wie auch unter diesem, vollziehen: die Flüssigkeit wird zunächst langsam verdampfen und dabei äußerst verdünnte Dämpfe abgeben; mit steigender Temperatur wird die Dichtigkeit der Dämpfe durch immer rascheres Nachströmen von Molekülen mehr und mehr zunehmen und, wenn für einen seitlichen Abfluß gesorgt ist, schließlich einen solchen Grad erreichen, daß die nachströmenden Dämpfe die über ihnen befindliche Dampfschicht — die man als eine gesättigte bezeichnen darf, wenngleich kein Druck darüber zu lasten scheint — nicht wesentlich mehr komprimieren, sondern nur noch in den seitlichen Abfluß und in den Kondensator drängen können.[1]) So lange nun dieser Destillationsprozeß durch Wärmezufuhr fortgesetzt wird, bleibt, wie in der zitierten Abhandlung gezeigt worden ist, die Temperatur der in leeren Räumen siedenden Flüssigkeit, wie auch der darüber befindlichen Dampfsäule, völlig konstant, und läßt sich bei hochmolekularen oder schwerer flüchtigen Substanzen, die das Phänomen in seiner Vollständigkeit schon bei niedrigen Dampfsäulen und mittleren oder hohen Temperaturen zeigen, mit der gleichen Leichtigkeit bestimmen, wie die Siedetemperatur unter gewöhnlichem Druck. Dasselbe Ergebnis hinsichtlich Dampfdichte und Siedetemperatur wird durch Sieden unter Rückfluß bis zu einer bestimmten Steighöhe erzielt.

Daß die so bestimmte Siedetemperatur im Vakuum in hohem Grade von der Steighöhe der Dämpfe beeinflußt wird, geht aus den Mitteilungen und Erörterungen der genannten Abhandlung klar und deutlich hervor.“

---

[1]) Die experimentelle Demonstration des Satzes: siehe die vorhergehende Mitteilung.

Ich stelle nun fest, daß v. Rechenberg trotz dieser und ähnlicher früheren Darlegungen die weitgehende Analogie zwischen jenem größten Falle der nach oben begrenzten terrestrischen Lufthülle und den relativ niedrigen oder abgekürzten, in leeren Räumen bei der Vakuumdestillation erzeugten Dampfschichten oder Säulen schwer flüchtiger Substanzen nicht gelten lassen will: was übrigens nur deshalb möglich ist, weil er die von ihm kritisierten Erscheinungen gar nicht kennt.

Im vorstehenden Sinne habe ich in meiner ersten Erwiderung (a. a. O. S. 252) durch ein Zitat nochmals nachgewiesen, daß die leicht annähernd durch das Thermometer zu kontrollierenden Dampfsäulen hochmolekularer Substanzen so scharf gegen ein darüber befindliches Vakuum abgegrenzt sind, daß mittels in die Steigröhre des Siedeapparates eingeschmolzener Elektroden „noch gutes Kathodenlicht" zu beobachten ist, während sich nur 20—30 mm unterhalb bereits anscheinend „gesättigte Dämpfe" befinden, für welche ein eintauchendes Thermometer die stets wieder bis auf 0,5°—1° genau bei der betreffenden Steighöhe derselben zu beobachtende Siedetemperatur angibt." Der Versuch demonstriert unzweideutig, daß die unter allen Erscheinungen des Siedens wie bei einer luft- und gasfreien Flüssigkeit unter höheren Drucken flott übergehenden Dämpfe, im Vakuum an ihrer oberen Grenze nach oben hin keinen, in einer Entfernung von ca. 20 mm noch leicht wahrnehmbaren, d. h. das Kathodenlicht störenden Dampfdruck mehr besitzen. Man pflegt aber an der oberen Grenze einer irgend wie gearteten Schicht, wenn man weiß, daß dort der Druck aufhört, oder sich doch dem Verschwinden nähert, einen Druck nach außen nicht mehr zu messen — weil der eben nicht mehr vorhanden ist.

Warum beanstandet, um wenigstens einmal auch die Dialektik zu streifen, v. Rechenberg (a. a. O. S. 549) mein obiges „nur 20—30 mm", obwohl er selbst auf der vorausgehenden Seite dieselbe einschränkende Angabe macht, ich habe „Dampfwolken von nur 20 mm Höhe" benutzt, trotzdem diese seine Behauptung durchaus unrichtig ist, da von mir und meinen Mitarbeitern, gerade zur Feststellung der Temperaturabnahme des aus der siedenden Flüssigkeit in die Höhe strömenden und sich entspannenden Dampfes, Dampf-

säulen mit einer Höhe von 175 mm (a. a. O. S. 248), 195 mm usw. benutzt wurden. Kein Zweifel, auf S. 549 hat v. Rechenberg bei der Bemäkelung meines „nur“ bereits vergessen, daß er wenige Zeilen vorher dieselbe, in Verbindung mit tatsächlich relativ kleinen Werten an und für sich gewiß zulässige einschränkende Partikel gegen mich benutzte — wo sie unrichtig war. Inzwischen läßt der Vergleich von Dampfsäulen im Vakuum mit der terrestrischen Atmosphäre hinsichtlich der bei beiden für ihre Existenz wesentlich in Betracht kommenden Ursachen von vorneherein keinen Zweifel darüber, daß auch in solchen Dampfsäulen nach unten hin immer rascher wachsende Drucke und immer langsamer steigende Temperaturen für gleiche Höhendifferenzen auftreten müssen: nichts aus meinen Arbeiten läßt auf die gegenteilige Annahme schließen (vgl. a. a. O. S. 550).

Übrigens erstreckt sich auch für wesentlichere Punkte das Gedächtnis v. Rechenbergs nicht einmal über ein und dieselbe Seite, denn auf Seite 549 heißt es bei ihm unten: „Damit ja kein Dampf zu den Elektroden gelangt und das Licht, nicht gestört durch dichteren Dampf, gut leuchten kann, wurden sogar bei den eigentlichen Siedeversuchen zwischen Kolben (bzw. Siederohr) mit Vorlage und der Hittorfschen Röhre zwei U-Rohre eingeschaltet usw.“ v. Rechenberg weiß also wie jeder, daß schon Dampfspuren das Kathodenlicht beeinträchtigen, und trotzdem formuliert er allen Ernstes oben auf derselben Seite 549 an mich die Forderung: „Krafft hat es stets sorgfältig vermieden, die dichtere Dampfwolke, deren Temperatur er angibt, und deren Druck er eigentlich hätte feststellen sollen, bis zu und zwischen die Elektroden steigen zu lassen.“ Ich kann daher auf diese Äußerung ebensowenig antworten, wie wenn jemand mich in ganz analoger Weise auffordern würde, bei einer volumetrischen Stickstoffbestimmung zur Druckmessung das Barometer ins Azotometer einzuführen.

Schon bei der für Vakuumdestillationen durch mich vorläufig vorgeschlagenen Arbeitsweise, Beobachtung des eintretenden grünen Kathodenlichts über oder vor den destillierenden Dämpfen, hat man ein im Vergleich zum Quecksilbermanometer sehr bequemes und scharfes Kontrollmittel für das

Vakuum in die Hand bekommen. Aber dieses Hilfsmittel wird durch v. Rechenberg bezüglich seiner Konstanz und Eindeutigkeit doch wohl überschätzt. Denn schon beim ersten Vorschlag dieses so bequemen Ersatzes für das Quecksilbermanometer, der einen die Vakuumdestillation überhaupt erst ermöglichenden Fortschritt bedeutete, habe ich schon festgestellt, daß die Genauigkeit dieses Hilfsmittels noch übertroffen werden kann. Berichte 29, 1321 (1896) heißt es: „Eine längere Reihe von Versuchen hat uns stets das Kathodenlicht in gleicher Weise gezeigt, und dargetan, daß so ein für Vakuumdestillationen außerordentlich bequemer Ersatz des zuletzt nichts mehr sagenden Quecksilbermanometers gegeben ist, ... Wir müssen jedoch hier anschließend gleich bemerken, daß Hittorf 1869 einen ähnlichen Weg zur Erkennung großer Verdünnungen einschlug, indem er in den Stromkreis seiner Röhre ein Galvanometer einschaltete und den wachsenden Widerstand maß, den der Strom bei zunehmender Verdünnung erfährt.[1]) Eine solche Methode ist natürlich genauer, als die bloße Beobachtung von Licht und Farbe; doch haben wir uns bisher im Interesse der Einfachheit auf das letztere Verfahren, das nur wenige Sekunden beansprucht, beschränkt.“ Dazu sei noch bemerkt, daß man bekanntlich das Vakuum noch bedeutend über das von mir fast stets benutzte „beginnende apfelgrüne Kathodenlicht, wie es ein ganz kleiner Funkeninduktor gibt“[2]), vervollkommnen kann. Selbstverständlich sinken dann die Siedetemperaturen noch um einige wenige Centigrade, wie man sich jederzeit überzeugen kann: und auf dieses starke, aber schließlich an eine Minimalgrenze kommende Sinken der Siedetemperaturen im Vakuum wird sich eine empfindliche Methode der Bestimmung des Vakuums selbst begründen lassen Somit hängt zwar nicht die Erscheinung des Siedens überhaupt von Substanzen, die fast durchgehends schwerer flüchtig als Quecksilber sind, wohl aber jede Präzisionsbestimmung mit der Qualität des Kathodenlichts, dessen Verschwinden für große Induktorien usw. zusammen, entgegen v. Rechenberg, welcher (a. a. O. S. 548) erklärt: „ich bestreite, daß die Entstehung des Kathodenlichts und die da-

[1]) Pogg. Ann. 136, 26 (1869). [2]) Ber. 29, 1321 (1896).

durch gekennzeichnete geringe Tension des zwischen den Elektroden befindlichen Dampfes von ungefähr 0,001 mm in irgendwelcher Beziehung zu der an anderer Stelle gemessenen Dampftemperatur steht." Ich gebe indessen bereitwilligst zu, daß diese Abhängigkeit für die gewöhnliche Beobachtung verschwinden dürfte, wenn man, wie der Genannte, mit „15 m hohen Dampfsäulen in großen Vakuumblasen" arbeitet: will man die mitunter bei zersetzlichen Substanzen außerordentlichen Vorteile der Vakuumdestillation für die Praxis ausnutzen, dann muß man im Gegenteil mit möglichst niedrigen und flachen Retorten aus Messing oder Stahl, mit Einlagen von Glas, Porzellan usw. und Dampfsäulen von nur etwa 15 Centimeter, statt 15 Meter, Höhe operieren, wobei man nach dem Ablaufrohr hinführend unter dem Helm der Retorte galerieartig zum Auffangen allen Kondensats eine Rinne anbringt, und so das Übergehen auch ohne Überhitzung wesentlich beschleunigt. Dadurch wird, wie in Abdampfpfannen, zugleich die Höhe der zu destillierenden Flüssigkeit nur mäßig sein, was trotz aller, die Temperatur in der Flüssigkeit unten und oben ausgleichenden sehr raschen Strömungen, auch nicht ganz ohne Einfluß auf die Höhe der Siedetemperatur ist. Kompromisse sind in der Praxis oft möglich: man kann z. B. mitunter zuerst unter Rückflußsieden nur den Siedepunkt bestimmen, dann behufs schleunigen Destillierens um einige Grade überhitzen, und schließlich unter sehr gemäßigter Destillation zur Kontrolle nochmals den Siedepunkt nehmen. Endlich ist noch zu erwägen, daß bei dem für alle Körper zuletzt überaus raschen Sinken der Temperatur mit abnehmender Tension eine Siedepunktsbestimmung bis auf 1° fürs Vakuum verhältnismäßig genauer ist, als eine solche, die den Siedepunkt für gewöhnlichen Druck (760 mm) bis auf 0,1° angibt: wonach, solange die vorstehenden und noch andere Fehlerquellen nicht aufs minutiöseste untersucht worden sind — woran die Praxis allerdings ein erhebliches Interesse hat — Siedepunktsbestimmungen im Vakuum, die für gegebene Bedingungen bis auf ca. 1° zuverlässig sind, einstweilen als hinreichend genau bezeichnet werden dürfen: besonders solange man die Quecksilberthermometer nicht durch die empfindlicheren Thermoelemente ersetzt.

Andererseits kann man unter gewöhnlichem Druck bekanntlich die Bestimmung der Siedepunktsdifferenzen sehr leicht bis auf Tausendstel Grade treiben, und aus diesem Grunde ist die einfache Negierung des von mir in einer Mitteilung, betitelt „Das Sieden als Überwindung der Schwere und die Siedepunktsbestimmung unter gewöhnlichem Druck" mitgeteilten Versuchsergebnisses durch v. Rechenberg bedeutungslos. Wer wie v. Rechenberg in den vortrefflichen, hierzu gebräuchlichen Apparaten bei der Bestimmung von Siedepunktserhöhungen mit der Genauigkeit nicht weiter kommt als auf etwa 0,03°, und trotzdem die Wahrheit ermitteln will, der kann die bezüglichen Versuche, die für eine Molekularmechanik etwas Ähnliches bedeuten, wie die Pendelversuche unter verschiedenen Breiten für die Mechanik, ja nördlich z. B. in Hammerfest, südlich in Assouan oder Sansibar, die in bequemster Weise zu erreichen sind, wiederholen, und wird dadurch Siedepunktsdifferenzen von 0,2° bis 0,3° und darüber erzielen, d. h. dasjenige, was bei der bekannten geringen Abnahme der Schwerkraft auf der Erdoberfläche bei leichter flüchtigen Substanzen mit mäßigem Molekulargewicht, erreichbar ist. Daß bei den mitgeteilten Versuchen die allerdings recht kleinen Siedepunktsdifferenzen mit ihrem Verhältnis (ca. 12:16) für Paraxylol und Äthylendibromid deren Molekulargewichte (106:188) nicht schärfer proportional waren, erklärt sich aus der, namentlich wie angedeutet bei Lichtzutritt nicht ganz unbedeutenden Veränderlichkeit des Bibromids, gegenüber dem viel beständigeren Kohlenwasserstoff. Man kann sich aber leicht auf streng vergleichbare Substanzen einrichten. Auch hier fordert der vorgeführte Versuch zu sachgemäßer experimenteller Kritik auf; eine subjektive Meinungsäußerung zum Gegenstand entscheidet gar nichts. Für mich genügen die fraglichen, sorgfältigst ausgeführten Versuche zur Ableitung weiterer Tatsachen vollkommen.

Heidelberg, Laboratorium des Prof. F. Krafft.

Nachträglich bemerke ich noch im Interesse namentlich meiner Mitarbeiter gegenüber einer Reklamation von W. Siepermann, die soeben in diesem Journ. [2] 81, 190 erschien,

daß die vorstehenden Versuche über das Sieden unter verschiedenen Breitegraden in meinem Laboratorium und den bezeichneten nördlichen Orten größtenteils im Jahre 1904 ausgeführt und bereits 1905 ausführlich veröffentlicht worden sind, was der Genannte u. a. schon aus diesem Journ. [2] 80, S. 554 hätte ersehen können. Die „theoretischen Anschauungen" Siepermanns in der von ihm veröffentlichten sehr vielseitigen Broschüre (1906) konnten daher noch nicht bekannt sein, als „der erste experimentelle Beweis für die Richtigkeit" derselben, wie er obige Arbeit in seinem Schlußsatze nennt, geführt und publiziert wurde. Deshalb enthalten diese theoretischen Anschauungen des Genannten in Bezug auf die Molekularmechanik nichts wesentlich neues, denn — an sämtlichen obigen Versuchspaaren über das Sieden unter verschiedenen Breiten, aber unter gleichem Druck persönlich beteiligt — konnte ich das Resultat schon mitberücksichtigen in meiner, von Siepermann zitierten Mitteilung[1]): „Der Siedepunkt im Vakuum, eine neue Konstante und deren Bedeutung". Dieser Aufsatz hat aber den Genannten, nach den einleitenden Worten und dem Text der Broschüre von 1906 zu seinen Berechnungen und Spekulationen veranlaßt. Ich sage nun, im Januar 1905 a. a. O. S. 262, was schon oben eingangs zitiert wurde, wörtlich:

„Die im Vakuum bei konstanter Temperatur siedenden Moleküle überwinden, abgesehen von der zwischen ihnen selbst noch angenommenen Anziehung, die Schwerkraft, indem sie von der Erdoberfläche emporgehoben werden, und dies ist ein Vorgang, der überhaupt bei jeder Verdampfung oder Destillation, auch unter stärkeren Drucken, mit in Betracht kommt." Dieser Satz ist übrigens aus den Berichten vor kurzem im Zusammenhang in diesem Journal [2] 80, S. 253—255 abgedruckt worden, und Siepermann hätte daher sehen müssen, daß es schon im Originaltext vom Januar 1905 einige Zeilen weiter heißt: „Bereits in der Tabelle, Seite 1721, der zitierten Abhandlung[2]) wurde für die 17, damals zuerst rein dargestellten Kohlenwasserstoffe angegeben: „Die Differenz zwischen Schmelz-

[1]) Ber. 38, 262—266, Januar 1905. [2]) Ber. 15, 1687 (1882).

punkt und Siedepunkt (unter 15 mm) wächst mit dem Molekulargewicht.“ Dieses letztere bedingt sonach den Verbleib dieser Körper im flüssigen Zustande..... Daraus schloß ich schon damals (1883), daß „allgemein und unter ganz beliebigen Pressionen der Siedepunkt als eine Funktion des Molekulargewichts erscheint.“

Frägt man weiter nach der Bewegungsart von flüssigen und Gasmolekülen, so findet man eine vorläufige Antwort bereits in den „Verh. d. Schweiz. Naturf. Ges. bei ihrer Vers. in Bern, 1898“, in dem es dort im Protokoll (S. 62) heißt: „Der Vortragende (F. Krafft) glaubt aus dieser... (vgl. l. c.) Gesetzmäßigkeit schließen zu dürfen, daß dem flüssigen wie dem kolloidalen Zustande wesentlich rotierende Bewegung der Moleküle zukommt, wozu bei den Gasen (und Kristalloiden in Lösung) noch die fortschreitende Bewegung hinzutritt.“

Ich kann mir nach diesen Zitaten weitere solche, behufs Zurückweisung des Siepermannschen Anspruchs, wohl erlassen und schließe daher mit der allgemeinen Bemerkung, daß ein weiterer Ausbau meiner Verdampfungstheorie zu einer rationellen Molekularmechanik vorzüglich durch exakte Berücksichtigung der Erde als Zentralkörper bei molekularen Vorgängen an ihrer Oberfläche zu geschehen hat. F. K.

Estersäuren von schwefelsubstituierter Kohlensäure mit aliphatischen Alkoholsäuren;

von

B. Holmberg.

Mitteilung IV.

Darstellung von Rhodaninen.

Für die Darstellung von α-Keto-μ-thioketothiazolidinen oder Rhodaninen[1]) kamen bisher zwei Methoden

[1]) Der Kürze wegen verwende ich diesen von Andreasch (Sitzungsber. d. kaiserl. Akad. d. Wissensch., math.-nat. Kl., Abt. II b, 112, 994 [1903]) vorgeschlagenen Namen. Der Platz der Substituenten in dem Thiazolkern wird gemäß Hantzschs Vorschlag (Ann. Chem. 249, 1) bezeichnet.

in Betracht. Die eine wurde zuerst von A. Miolati[1]) entdeckt und dann von J. v. Braun[2]), sowie von R. Andreasch und dessen Schülern[3]) verwendet. Sie besteht in Umsatz von Estern haloidsubstituierter Säuren mit Dithiocarbamaten und Ringschließung unter Abspaltung von Alkohol aus den primär gebildeten dithiocarbaminsubstituierten Säureestern:

$$RNH.CS.SK + ClCH_2COOC_2H_5 = RNH.CS.S.CH_2COOC_2H_5 + KCl =$$

$$R.N.CS.S.CH_2CO + C_2H_5OH + KCl.$$

Die andere Methode besteht in Addition von Senfölen an Mercaptansäuren, wobei unter gleichzeitiger Abspaltung von Wasser Rhodanine entstehen:

$$HOCOCH_2SH + SCNR = H_2O + COCH_2.S.CS.NR.$$

In dieser Weise erhielt zuerst J. Feydl[4]) in Andreasch' Laboratorium aus Rhodanwasserstoff und Thioglykolsäure das einfache Rhodanin, und in den letzten Jahren sind von Andreasch, Zipser u. a.[5]) eine große Zahl von Rhodaninen nach dieser Methode dargestellt worden.

Im Zusammenhang mit meinen Untersuchungen über Thiocarbonglykolsäuren habe ich zwei andere Reaktionen[6]) entdeckt, welche in sehr bequemer Weise zu Rhodaninen von oft ausgezeichneter Reinheit führen, und da diese Substanzen wegen einiger ihrer Reaktionen von großem Interesse sind, habe ich es der Mühe wert angesehen, diese beiden Methoden auf ihre allgemeine Verwendbarkeit zu prüfen. Ich betone indessen, daß dies das einzige Ziel meiner Untersuchung ist, so daß ich in keiner Weise in das alte Arbeitsgebiet von Herrn Prof. Andreasch übergreifen will.

Meine erste Methode beruht eigentlich auf derselben Reaktion wie Miolatis. Nur setze ich das Dithiocarbamat statt mit Estern, mit den Alkalisalzen der haloidsubstituierten Säuren in wäßrigen Lösungen um und erhalte so eine Lösung von dem Salz der entsprechenden dithiocarbaminsubstituierten

---

[1]) Ann. Chem. 262, 82. [2]) Ber. 35, 3368.

[3]) Sitzungsber. usw. 112, 349, 985 (1903); 114, 725, 743 (1905); 115, 1015, 1037 (1906); 117, 147 (1908).

[4]) Sitzungsber. usw. 98, 65 (1890).

[5]) Siehe vorige Seite Anmerkung 4.

[6]) Dies. Journ. [2] 79, 265, 268; Ber. 39, 3068.

Säure. Wird diese Lösung mit einer starken Mineralsäure sauer gemacht, so wird gewöhnlich das Säurehydrat in fester Form ausgefällt, und dieses kann man ja dann in irgend einer Weise, z. B. durch Erhitzen, zu dem Rhodanin anhydrisieren:

$$KOCOCH_2Cl + KS.CS.NHC_6H_5 \longrightarrow KOCOCH_2S.CS.NHC_6H_5 \longrightarrow$$
$$HOCOCH_2S.CS.NHC_6H_5 \longrightarrow COCH_2S.CS.NC_6H_5.$$

Wünscht man eben das Rhodanin zu erhalten, so verfährt man am besten so, daß man die Lösung mit Essigsäure versetzt. Entsprechend den Affinitätskoeffizienten wird hierdurch ein kleiner Teil der „Dithiocarbaminsäure" in Freiheit gesetzt, aber, da diese Säuren ziemlich stark sind, nicht so viel, daß ihre Löslichkeit überschritten wird. Der freie Teil der Säure anhydrisiert sich allmählich und beginnt als Rhodaninderivat auszukristallisieren, aber da hierdurch das Gleichgewicht gestört wird, schreitet der Prozeß weiter, bis nach kürzerer oder längerer Zeit — 12—24 Stunden — die ganze Menge der dithiocarbaminsubstituierten Säure praktisch vollständig in das Rhodanin umgewandelt ist. In einigen Fällen, wie bei der Thiocarbamin-α-thiomilchsäure[1]) und der Äthylthiocarbaminthioglykolsäure, tritt die Wasserabspaltung so leicht ein, daß man auch mit Schwefelsäure direkt das Rhodanin und nicht das Säurehydrat erhält. — Es ist ja natürlich, daß man nach dieser Methode ein sehr reines Produkt in guter Ausbeute bekommt. Der größte Übelstand der Methode liegt in der Bereitung des Dithiocarbamates, welche etwas mühsam werden kann, wenn man mit so kleinen Mengen arbeitet, daß ein mechanischer Rührer nicht zu verwenden ist, aber da die Rhodanine im allgemeinen in Alkohol schwer löslich sind, dürfte man in solchen Fällen das Dithiocarbamat in Alkohollösung darstellen können, und dann diese Lösung zu der wäßrigen Lösung des Salzes der haloidsubstituierten Säure setzen. Auch kann die Ausbeute, auf die Menge der Base bezogen, durch Bildung von Thioharnstoffen beeinträchtigt werden, aber diese Ungelegenheiten hat man ja auch bei der Methode von Miolati, wo noch hinzukommt, daß man die haloidsubstituierte Säure erst esterifizieren muß, und daneben,

[1]) Kurze und konsequente Namen für diese Säuren zu bilden, ist unmöglich. Die hier gewählten Namen dürften jedoch eindeutig genug sein.

daß die Alkoholabspaltung aus dem Reaktionsprodukt nicht immer glatt verläuft. Nach dieser Methode habe ich aus Ammoniumdithiocarbamat und Chloressigsäure[1]) oder α-Brompropionsäure Rhodanin und β-Methylrhodanin, aus Kaliumäthyl-, Kaliumphenyl- und Kalium-o-tolyl-dithiocarbamaten mit Chloressigsäure N-Äthyl-, N-Phenyl- und N-o-Tolylrhodanine dargestellt.

Meine andere Methode hat die Ungelegenheit, nicht allgemein verwendbar zu sein. Sie beruht darauf, daß die Trithiocarbondiglykolsäure (und homologe α-Säuren) von primären Aminen in Thioglykolsäure und Dithiocarbaminglykolsäuren umwandelt wird, und unter denselben Bedingungen spalten diese Säuren Wasser ab und gehen in Rhodanine über, welche sich allmählich in fester Form ausscheiden:

$$HOCOCH_2.S.CS.S.CH_2COOH + H_2N.R =$$

$$HOCOCH_2SH + RNH.CS.SCH_2COOH \longrightarrow R.N.CS.S.CH_2.CO.$$

Allzu starke Basen, wie Ammoniak oder Äthylamin, wirken indessen als Alkali und zersetzen die Trithiocarbondiglykolsäure — oder das als Zwischenprodukt gebildete Rhodanin — so schnell, daß dieses nicht zu fassen ist. Auch in einigen anderen Fällen, wie bei Orthotoluidin, Parabromanilin, α- und β-Naphtylamin, sind die Rhodanine so leicht hydrolysierbar[2]), daß man sie mit schwer abzutrennenden Thioharnstoffen gemischt erhält, und dann ist natürlich diese Methode nicht für präparative Zwecke geeignet. Sehr gute Resultate erhielt ich durch Einwirkung von Glykokollester, Benzylamin, Anilin, Meta- und Paratoluidin, Ortho- und Paraanisidin, Phenylhydrazin und Hydrazin auf Trithiocarbondiglykolsäure und Anilin auf Trithiocarbon-di-α-milchsäure. Da die Trithiocarbonestersäuren sehr leicht[3]) darzustellen sind, und man dann nur die Säure mit der Base, oder mit einem mit berechneter Menge Soda versetzten Salz der Base, in Wasserlösung ein paar Stunden lang zu erhitzen braucht, um das Rhodanin größtenteils ausgeschieden zu erhalten, ist diese Methode, wo sie nur anwendbar ist, die entschieden eleganteste.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 79, 265.

[2]) Vergl. R. Andreasch u. A. Zipser, Sitzungsber. usw. 112, 992.

[3]) Dies. Journ. [2] 71, 279 u. 293.

Experimentelles.

1. β-Methylrhodanin, $HN.CS.S.CH(CH_3).CO$.

Aus α-Brompropionsäure und Ammoniumdithiocarbamat. 28 g Ammoniumdithiocarbamat werden zu einer wäßrigen Lösung von 40 g mit Soda neutralisierter α-Brompropionsäure gesetzt, wobei die Reaktion allmählich und ohne beträchtlichere Wärmeentwickelung erfolgt. Am nächsten Tag wird mit Schwefelsäure sauer gemacht, wobei das β-Methylrhodanin sich allmählich direkt als schwach gelbliches, kristallinisches Pulver ausscheidet. Ausbeute 20 g. Dieses Rhodanin ist ziemlich leicht in kaltem, sehr leicht in heißem Alkohol löslich, und kristallisiert daraus in sehr blaß gelblichen, keilförmigen Prismen vom Schmelzpunkt 123°—123,5°. In Sodalösung löst es sich träge und wird daraus von Essigsäure gefällt.

0,2920 g Substanz gaben 24,60 ccm N_2 bei 18° und 751 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	9,54	9,57 %.

J. Berlinerblau[1]), welcher dieses Rhodanin nach der alten Methode von Nencki aus α-Chlorpropionsäure und Rhodanammonium gewann, gibt den Schmelzp. 123° an.

2. N-Äthylrhodanin, $C_2H_5N.CS.S.CH_2.CO$.

Aus Chloressigsäure und Kaliumäthyldithiocarbamat. 42 g Kaliumhydroxyd (etwas mehr als $^2/_3$ Mol.) und 28 g Äthylaminhydrochlorid ($^1/_3$ Mol.) werden in 200 g Wasser gelöst, 26 g (= $^1/_3$ Mol.) Schwefelkohlenstoff zugefügt und das Gemisch kräftig turbiniert. Der Schwefelkohlenstoff löst sich leicht unter merkbarer Wärmeentwickelung, so daß schon nach einer halben Stunde eine homogene, schwach gelbliche Lösung von Kaliumäthyldithiocarbamat erhalten ist. Zu dieser wird eine Lösung von 32 g (= $^1/_3$ Mol.) mit Soda neutralisierter Chloressigsäure in etwas Wasser gesetzt, wobei die Reaktion sogleich unter schwacher Wärmeentwickelung beginnt. Am folgenden Tag wird mit Schwefelsäure oder Essigsäure sauer gemacht, wobei das N-Äthylrhodanin sich

[1]) Ber. 19, 125.

ziemlich schnell als bernsteingelbes Öl abscheidet. Ausbeute fast quantitativ. Ähnlich wie Andreasch und Zipser[1]), welche dieses Rhodanin aus Äthylsenföl und Thioglykolsäure erhielten, konnte auch ich es nicht zur Kristallisation bringen, sondern mußte mich damit begnügen, es mittels des Kondensationsproduktes mit Benzaldehyd zu identifizieren. Dieses β-Benzyliden-N-Äthylrhodanin wurde durch Erhitzen von N-Äthylrhodanin mit Benzaldehyd in Eisessiglösung als goldgelbe Blätter erhalten. In Alkohol ist es auch in der Wärme ziemlich schwer löslich, leichter in heißem Eisessig, woraus es beim Erkalten als glänzende goldgelbe, schmale Blätter oder dünne Prismen auskristallisiert. Schmelzpunkt 149,5° bis 150,5°. Andreasch und Zipser geben 149° an.

0,3332 g Substanz gaben 16,50 ccm N_2 bei 19° und 755 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	5,63	5,63 %.

Beim Erhitzen von Trithiocarbondiglykolsäure mit Äthylamin wurden nur das thioglykolsaure Salz des Äthylamins, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff, aber keine Spur von dem N-Äthylrhodanin erhalten.

3. N-Rhodaninessigsäureäthylester,

$$C_2H_5OCOCH_2.\overline{N.CS.S.CH_2.CO}.$$

Freies Glykokoll und freie Trithiocarbondiglykolsäure reagieren nicht mit einander. Dies ist aber der Fall, wenn man die Säure teilweis mit Soda neutralisiert, aber gleichzeitig treten Zersetzungen unter Entwickelung von Kohlensäure und Schwefelwasserstoff ein, so daß es nicht möglich ist, die freie N-Rhodaninessigsäure in dieser Weise darzustellen. Dagegen wird sie erhalten, wenn man Schwefelkohlenstoff an Glykokoll in alkalischer Lösung addiert und dann das so gebildete Salz mit Chloracetat (H. Körner)[2]) oder Chloressigester (R. Andreasch)[3]) umsetzt, und nach der Reaktion die Rhodaninessigsäure mit Schwefelsäure fällt. — Mit Glykokollester und Trithiocarbondiglykolsäure gelingt es aber sehr gut, die ge-

[1]) Sitzungsberichte usw. 112, 999.
[2]) Ber. 41, 1904.
[3]) Sitzungsberichte usw. 117, 161.

wünschten Rhodaninabkömmlinge darzustellen. 11,3 g (= $^1/_{20}$ Mol.) Trithiocarbondiglykolsäure, 7 g (= $^1/_{20}$ Mol.) Glykokollesterhydrochlorid und 14,3 g (= $^1/_{20}$ Mol.) Soda[1]) wurden in 100 g Wasser gelöst und auf dem Wasserbade erhitzt. Die Lösung begann sich dabei sogleich zu emulgieren, und es schied sich ein grauliches Öl aus, welches beim Erkalten zu einem Kuchen von gelblichen Nadeln erstarrte. Ausbeute nach drei Stunden 8 g. Weiteres Erhitzen ergab noch 1 g, also zusammen 9 g, berechnet 11 g. Der Ester wurde aus Alkohol umkristallisiert und dabei als gelbe, glänzende Prismen oder dicke Nadeln vom Schmelzp. 58°—58,5° erhalten.

0,3160 g Substanz gaben 18,20 ccm N_2 bei 19° und 770 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	6,41	6,68 %.

Der so erhaltene Ester stimmte in seinen Eigenschaften vollständig mit dem von Körner (a. a. O.) durch Esterifizieren der entsprechenden Säure mit Alkohol und Chlorwasserstoff dargestellten überein.

Es ist höchst wahrscheinlich, daß auch andere Aminosäureester in ähnlicher Weise mit der Trithiocarbondiglykolsäure reagieren können, so daß diese Reaktion vielleicht für das Studium der Spaltprodukte der Eiweißstoffe von Interesse werden kann. Dies zu untersuchen, liegt indessen außer dem Rahmen dieser Arbeit.

4. N-Phenylrhodanin, $C_6H_5N.CS.S.CH_2.CO$.

Aus Kaliumphenyldithiocarbamat und Chloracetat. 18 g Kaliumhydroxyd, 22 g Schwefelkohlenstoff, 28 g Anilin und 150 g Wasser werden etwa 12 Stunden lang kräftig turbiniert. Der ausgeschiedene s-Diphenylthioharnstoff, 19 g, wird abfiltriert, und zu dem Filtrat 33 g mit Soda neutralisierter Chloressigsäure gesetzt. Die Reaktion erfolgt unter sehr schwacher Wärmeentwickelung und Abscheidung einer unbeträchtlichen Quantität Diphenylthioharnstoff.

[1]) Man muß sich vorstellen, daß die durch Hydrolyse freien Base-Moleküle mit der Trithiocarbondiglykolsäure reagieren. Bei einigermaßen starken Basen ist es daher vorteilhaft, die Säure zur Hälfte mit Soda zu neutralisieren, damit die Konzentration der freien Base größer wird.

Am folgenden Tage wird Essigsäure zugefügt, wobei sich das N-Phenylrhodanin allmählich als schwach gelbliches Pulver ausscheidet. Nach 24 Stunden ist alles Rhodanin ausgefällt.[1]) Ausbeute 33 g. Durch Umkristallisieren aus Alkohol wurde es als sehr schwach gelbliche Blätter oder flache Prismen erhalten. Schmelzp. 193°—194° unter Braunfärbung.

0,1852 g Substanz gaben 11,60 ccm N_2 bei 23° und 744 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	6,71	6,87 %.

Aus Trithiocarbondiglykolsäure und Anilin. Daß beim Kochen einer Lösung von Trithiocarbondiglykolsäure und Anilin in Wasser N-Phenylrhodanin und Thioglykolsäure entstehen[2]), habe ich schon früher erwähnt. Hinzufügen möchte ich nur, daß es, um die Reaktion zu beschleunigen, zweckmäßig ist, entweder die Säure zur Hälfte mit Soda zu neutralisieren oder auch zwei Mol. Anilin zu einem Mol. Säure zu nehmen. Zwei- bis dreistündiges Erhitzen mit der 20-fachen Menge Wasser auf dem Wasserbad ist dann genügend, um eine völlig quantitative Ausbeute zu erzielen.

Das N-Phenylrhodanin wurde zuerst von J. v. Braun[3]) aus phenyldithiocarbaminsaurem Ammoniak und Bromessigester dargestellt; sein Schmelzpunkt wird von ihm zu 188° angegeben. Später erhielten es R. Andreasch und A. Zipser[4]) aus Thioglykolsäure und Phenylsenföl; sie geben den Schmelzpunkt 192°—193° an.

---

[1]) Schon vor mehreren Jahren wurde auf Veranlassung von Prof. J. M. Lovén im hiesigen Institute eine Untersuchung über die Reaktionsprodukte zwischen Kaliumphenyldithiocarbamat und Chloracetat von Dr. A. H. Westergård begonnen, aber nicht abgeschlossen. Der Vollständigkeit halber habe ich die Untersuchung wieder aufgenommen und beabsichtige, auch das primäre Produkt, die Säure $HOCOCH_2.S.CS.NHC_6H_5$, näher zu charakterisieren.

[2]) Dies. Journ. [2] 79, 268.

[3]) Ber. 35, 3387.

[4]) Sitzungsberichte usw. 112, 350.

5. N-Benzylrhodanin, $C_6H_5CH_2N.CS.S.CH_2.CO$.

Aus Trithiocarbondiglykolsäure und Benzylamin. 5,7 g Säure (= 1/40 Mol.), 7,2 g Benzylaminhydrochlorid (= 2/40 Mol.), 7,2 g Soda (= 1/40 Mol.) und 100 g Wasser werden auf dem Wasserbad erhitzt. Die Lösung emulgiert sich langsam und es scheidet sich ein rotgelbes Öl aus, welches beim Erkalten zu einem gelben strahligen Kuchen erstarrt. Ausbeute nach 10 Stunden 5 g, berechnet 5,5 g. Dies Rhodanin kristallisiert aus Alkohol in glänzenden, farblosen, dünnen Prismen oder flachen Nadeln. Schmelzp. 82°—83°. R. Andreasch[1]), welcher dies Rhodanin aus dem Benzylaminsalz der Benzyldithiocarbaminsäure und Chloressigester gewann, gibt den Schmelzp. 83° an.

0,2538 g Substanz gaben 14,00 ccm N_2 bei 20° und 760 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	6,29	6,28 %.

6. N-o-Tolylrhodanin, $o\text{-}CH_3C_6H_4.N.CS.S.CH_2.CO$.

Aus o-Tolyldithiocarbamat und Chloracetat. 14 g Kaliumhydroxyd, 24 g o-Toluidin, 18 g Schwefelkohlenstoff und 150 g Wasser werden während 6 Stunden kräftig turbiniert. Ausgeschiedener s-Di-o-tolylthioharnstoff, 18 g, wird abfiltriert und zu dem Filtrat 20 g mit Soda neutralisierte Chloressigsäure gesetzt. Die Reaktion beginnt sogleich unter schwacher Wärmeentwickelung und Abscheidung von noch einer kleinen Portion, 2 g, Thioharnstoff. Nach dem Filtrieren wird die Lösung am folgenden Tage mit Essigsäure versetzt, wobei sich das N-o-Tolylrhodanin allmählich als gelbes, kristallinisches Pulver ausscheidet. Ausbeute nach zwei Tagen 15 g. Dies Rhodanin kristallisiert aus Alkohol in dicken, blaßgelben Prismen vom Schmelzp. 113°—114°.

Aus Trithiocarbondiglykolsäure und o-Toluidin. 11,3 g Säure, 7 g o-Toluidin und 300 g Wasser werden auf dem Wasserbad erhitzt. Die anfangs klare Lösung emulgiert sich allmählich und es scheidet sich eine halbfeste, beim Erkalten erstarrende, rotgelbe Substanz aus. Gleichzeitig findet

[1]) Sitzungsberichte usw. 117, 154.

eine Gasentwickelung (CO_2 und H_2S) statt. Nach 6 Stunden Ausbeute 10 g. Die erhaltene Substanz löst sich leicht in heißer Essigsäure; beim freiwilligen Eindunsten an der Luft kristallisieren gelbe, glänzende Prismen zusammen mit Büscheln von sehr feinen, weißen Nadeln aus. Die Prismen wurden herausgelesen und durch nochmaliges Umkristallisieren aus Essigsäure rein erhalten, wonach sie als o-Tolylrhodanin identifiziert wurden. Schmelzp. 112°—113°.

0,3470 g Substanz gaben 19,00 ccm N_2 bei 18° und 749 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	6,29	6,20 %.

Die weißen Nadeln wurden aus Alkohol umkristallisiert und dann als s-Di-o-Tolylthioharnstoff erkannt. Schmelzpunkt 153°—154°.

0,3130 g Substanz gaben 29,40 ccm N_2 bei 13° und 751 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	10,96	10,92 %.

Für präparativen Zweck ist also diese Methode nicht zu empfehlen.

R. Andreasch und A. Zipser[1]) erhielten dies Rhodanin sowohl aus o-Tolyldithiocarbamat und Chloressigester, als aus o-Tolylsenföl und Thioglykolsäure. Sie beschreiben es als weiße oder lichtgelbe Nadeln vom Schmelzp. 101°. Als ich meine Schmelzpunktsbestimmungen an einem etwa einen Monat alten Präparat kontrollieren wollte, begann dies bei 108° zu erweichen, aber erst bei 110° war es vollständig geschmolzen. Vielleicht wird es hierdurch erklärlich, daß unsere Angaben so verschieden sind.

7. N-m-Tolylrhodanin,

$$m\text{-}CH_3.C_6H_4.\overline{N.CS.S.CH_2.CO}.$$

Aus Trithiocarbondiglykolsäure und m-Toluidin. Säure, 11,3 g (= $^1/_{20}$ Mol.), m-Toluidin, 6 g (etwas mehr als $^1/_{20}$ Mol.), und Wasser, 200 g, werden auf dem Wasserbad 3 Stunden lang erhitzt. Dabei scheidet sich ein gelbrotes, beim Erkalten zu einer halbfesten, gelben Masse erstarrendes Öl ab. Ausbeute an Rohprodukt 8 g. Dieses löst sich ziemlich leicht in warmem Alkohol und kristallisiert als kleine

[1]) Sitzungsberichte usw. 114, 726.

glänzende, blaßgelbe Prismen vom Schmelzp. 147,5°—148°. Andreasch[1]), welcher dies Rhodanin aus m-Tolyldithiocarbamat und Chloressigsäure gewann, gibt 148° an.

0,2853 g Substanz gaben 15,80 ccm N_2 bei 18° und 756 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	6,29	6,33 %.

8. N-p-Tolylrhodanin,

$$p\text{-}CH_3C_6H_4N.CS.S.CH_2.CO.$$

Aus Trithiocarbondiglykolsäure und p-Toluidin. 11,3 g (= $^1/_{20}$ Mol.) Säure, 7 g (etwas mehr als $^1/_{20}$ Mol.) p-Toluidin und 300 g Wasser wurden erhitzt. Die anfangs klare Lösung trübte sich allmählich, und ein gelbliches Pulver wurde ausgeschieden. Nach vier Stunden waren 9 g erhalten, und weiteres Erhitzen ergab noch 1 g, also zusammen 10 g, Theorie 11 g. Das N-p-Tolylrhodanin wurde aus Eisessig umkristallisiert und dabei in blaßgelben Blättchen erhalten. Beim Erhitzen begann es bei 153°—154° zu erweichen, aber erst bei 160° wurde klarer Meniskus beobachtet. Andreasch und Zipser[2]) erhielten dieses Rhodanin aus dem entsprechenden Dithiocarbamat und Chloressigester. Sie geben den Schmelzpunkt 160° an.

0,2485 g Substanz gaben 14,30 ccm N_2 bei 18° und 743 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	6,29	6,46 %.

9. β-Methyl-N-phenylrhodanin,

$$C_6H_5N.CS.S.CH(CH_3).CO.$$

Aus Trithiocarbondi-α-milchsäure und Anilin. 11 g Säure, 5 g Anilin und 200 g Waser werden auf dem Wasserbad während drei Stunden erhitzt, wobei ein rotgelbes Öl allmählich abgeschieden wird. Dieses wird mit etwas warmem Alkohol behandelt, wodurch es in ein weißes, kristallinisches Pulver umgewandelt wird. Ausbeute 7 g. Nach Umkristallisieren aus Alkohol zeigt es den Schmelzp. 116°—117°.

---

[1]) Sitzungsber. usw. 117, 148. [2]) Daselbst 114, 728.

Andreasch und Zipser[1]), welche dieselbe Substanz aus α-Thiomilchsäure und Phenylsenföl gewannen, geben 118° bis 119° an.

0,2898 g Substanz gaben 16,20 ccm N_2 bei 20° und 758 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	6,29	6,35 %.

Es ist also möglich gewesen, aus der Trithiocarbondiglykolsäure, bzw. -α-Milchsäure, und der entsprechenden Base alle fünf isomeren Rhodanine: N-Benzylrhodanin, N-o-, m- und p-Tolylrhodanin und β-Methyl-N-phenylrhodanin darzustellen.

10. N-o-Methoxyphenylrhodanin,

$$o\text{-}CH_3O.C_6H_4N.CS.S.CH_2.CO.$$

Aus Trithiocarbondiglykolsäure und o-Anisidin. 11,3 g Säure (= $^1/_{20}$ Mol.), 7 g Base (6,2 g = $^1/_{20}$ Mol.) und 200 g Wasser werden während 7 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Ein rotgelbes, beim Erkalten zu einer gelben kristallinischen Masse erstarrendes Öl wird ausgeschieden. Ausbeute an Rohprodukt 10,5 g, Theorie 12 g. Das so erhaltene, rohe o-Methoxyphenylrhodanin wird aus Eisessig in schönen, gelben Prismen kristallisiert erhalten. Schmelzp. 142,5°—143°.

0,1979 g Substanz gaben 10,40 ccm N_2 bei 17° und 735 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	5,87	5,87 %.

11. N-p-Methoxyphenylrhodanin,

$$p\text{-}CH_3OC_6H_4.N.CS.S.CH_2.CO.$$

Aus Trithiocarbondiglykolsäure und p-Anisidin. 11,3 g Säure, 7 g Base und 200 g Wasser werden auf dem Wasserbad erhitzt. Einige von der Base stammende schwarze Flocken werden abfiltriert. Die grünlich-gelbe Lösung beginnt sogleich gelbe, blättrige Kristalle abzuscheiden. Ausbeute nach 6 Stunden 10 g, berechnet 12 g. Das Rohprodukt wird erst aus Eisessig, dann zweimal aus Alkohol umkristallisiert, um es von einigen graulichen, amorphen Flocken gereinigt zu erhalten. Schließlich erhält man dann das N-p-Methoxyphenylrhodanin

[1]) Sitzungsberichte usw. 112, 1004.

als kleine schwefelgelbe Blättchen oder dünne Prismen, welche in kaltem Eisessig oder Alkohol ziemlich schwer, in heißem leicht löslich sind. Schmelzp. 155,5°—156°.

0,2652 g Substanz gaben 13,70 ccm N_2 bei 18° und 755 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	5,87	5,90 %.

12. N-p-Bromphenylrhodanin,

$$p\text{-}BrC_6H_4N\overline{.CS.S.CH_2.CO}.$$

Aus Trithiocarbondiglykolsäure und p-Bromanilin. 5,6 g Säure, 5 g Base und 200 g Wasser werden auf dem Wasserbad erhitzt, wobei die anfangs klare, intensiv gelbe Lösung allmählich einen gelben, kristallinischen Körper ausscheidet. Ausbeute nach 6—7 Stunden 7 g. Bei einem ersten Versuch wurde das Rohprodukt aus Alkohol umkristallisiert und dabei als kleine gelbe Nädelchen oder dünne Prismen vom Schmelzp. 145° erhalten. Beim Analysieren zeigte es sich indessen, daß ein Gemisch von dem erwarteten Rhodanin und Di-p-bromphenylthioharnstoff vorlag. Bei einem anderen Versuch wurde das Rohprodukt in ca. 50 g heißem Eisessig gelöst. Beim Erkalten kristallisierten kleine gelbe Prismen (ohne Zweifel der erwähnte Harnstoff) zusammen mit millimetergroßen, gelben, kurzen Prismen oder dicken Tafeln. Diese wurden herausgelesen und wieder aus Essigsäure kristallisiert, wobei das erwartete N-p-Bromphenylrhodanin rein als gelbe, glänzende Tafeln oder dicke Blätter erhalten wurde. Schmelzpunkt 164°—165°.

0,2048 g Substanz gaben 8,80 ccm N_2 bei 20° und 757 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	4,87	4,87 %.

13. Versuche mit α- und β-Naphtylamin.

Trithiocarbondiglykolsäure und α-Naphtylamin. Säure 5,6 g, Base 5 g, und Wasser 200 g wurden auf dem Wasserbad erhitzt. Nach 7 Stunden hatten sich 6 g gelbrote Substanz ausgeschieden. Das erhaltene Produkt war in allen untersuchten Lösungsmitteln sehr schwer löslich. Aus heißem Toluol wurde schließlich so viel Substanz in kleinen weißen

Blättchen erhalten, daß sie als Di-α-Naphtylthioharnstoff identifiziert werden konnte. Schmelzp. 202°—203°.

0,1126 g Substanz gaben 8,50 ccm N_2 bei 22° und 763 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	8,55	8,54 %.

Das durch Waschen mit heißem Eisessig und Alkohol gereinigte Rohprodukt war ein sehr schwach gelbliches Pulver vom Schmelzp. 201°—202°. Eine Analyse ergab 7,56 % Stickstoff. In diesem Falle entsteht also fast ausschließlich Di-α-Naphtylthioharnstoff.

Trithiocarbondiglykolsäure und β-Naphtylamin gaben ganz wie bei der α-Base hauptsächlich Di-β-naphtylthioharnstoff. Dieser wurde aus viel heißer Essigsäure als kleine weiße, glänzende Blättchen vom Schmelzp. 198° erhalten.

0,1964 g Substanz gaben 14,80 ccm N_2 bei 18° und 750 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	8,55	8,54 %.

14. N-Aminorhodanin, $H_2N.\overline{N.S.S.CH_2.CO}$.

Aus Trithiocarbondiglykolsäure und Hydrazin: 22,6 g Säure, 14 g Hydrazinsulfat und 29 g Soda werden in etwa 300 g Wasser gelöst und auf dem Wasserbade 2 Stunden lang erhitzt. Dabei findet eine schwache Gasentwickelung und folglich auch etwas Zersetzung statt. Die Lösung wird dann eingedunstet, bis Öltropfen sich abzuscheiden beginnen. Das Öl besteht aus N-Aminorhodanin, welches beim Erkalten zu einem gelben Kuchen erstarrt. Aus der Lösung scheidet sich auch etwas Aminorhodanin als schwach gelbe, eigentümlich verwachsene prismatische Kristalle ab. Ausbeute 11—12 g. Die Mutterlauge auf mehr Substanz zu bearbeiten, ist nicht lohnend. Das N-Aminorhodanin löst sich schwer in kaltem, leichter in warmem Wasser. Am besten wird es aus Alkohol kristallisiert und dabei in 2—3 mm großen, gelben, spitzen Prismen vom Schmelzp. 92° erhalten.

0,2674 g Substanz gaben 44,50 ccm N_2 bei 17° und 746 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	18,95	18,86 %.

R. Andreasch[1]) gewann dies Rhodanin aus dithiocarbazinsaurem Hydrazin und Chloressigester. Seine Angaben über

[1]) Sitzungsber. usw. 117, 157 (1908).

Schmelzpunkt, 92°, und übrige Eigenschaften stimmen völlig mit meinen Beobachtungen überein.

Um möglicherweise zu einem Dirhodanin zu gelangen, erhitzte ich Trithiocarbondiglykolsäure mit N-Aminorhodanin in wäßriger Lösung, aber noch nach mehrtägigem Erhitzen kristallisierten beim Erkalten die beiden Stoffe unverändert zusammen aus.

14. N-Phenylaminorhodanin, $C_6H_5NH.\overline{N.CS.S.CH_2.CO}$.

Aus Trithiocarbondiglykolsäure und Phenylhydrazin. 11,3 g Säure, 7,2 g chlorwasserstoffsaures Phenylhydrazin und 14 g Soda werden in 300 g Wasser gelöst und 7—8 Stunden lang auf dem Wasserbad erhitzt. Dabei findet schwache Gasentwickelung statt und es scheidet sich eine gelbbraune Substanz ab. Ausbeute 9—10 g. Das so erhaltene rohe N-Phenylaminorhodanin wir durch zweimaliges Umkristallisieren aus heißem Alkohol oder Eisessig gereinigt und so in bernsteingelben Kristallen vom Schmelzp. 133,5°—134° erhalten. Es löst sich schwer in kaltem, ziemlich leicht in heißem Alkohol oder Eisessig. In Natronlauge löst es sich mit rotbrauner Farbe und wird daraus von Essigsäure wieder gefällt. Beim Stehen wird die Farbe der alkalischen Lösung immer dunkler, weil das Phenylaminorhodanin sich allmählich zersetzt. Von Sodalösung wird es nur sehr langsam gelöst, und dies nur in dem Maß, als es zersetzt wird.

0,2023 g Substanz gaben 0,4176 g $BaSO_4$.

0,2046 g Substanz gaben 23,20 ccm N_2 bei 21° und 749 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
S	28,59	28,34 %
N	12,52	12,65 „.

In geringer Menge erhielt Andreasch[1]) dieses Rhodanin neben viel unzersetztem Phenyldithiocarbazinessigsäureäthylester aus phenyldithiocarbazinsaurem Ammoniak und Chloressigester. Er beschreibt es als bernsteingelbe, kristallinische Krusten vom Schmelzp. 125°. Eine neue Bestimmung, welche nach etwa zwei Monaten mit meinem oben beschriebenen Präparat gemacht wurde, ergab den Schmelzp. 132°—133°.

Lund, Universitätslaboratorium, Dezember 1909.

[1]) Daselbst 115, 1015 (1906).

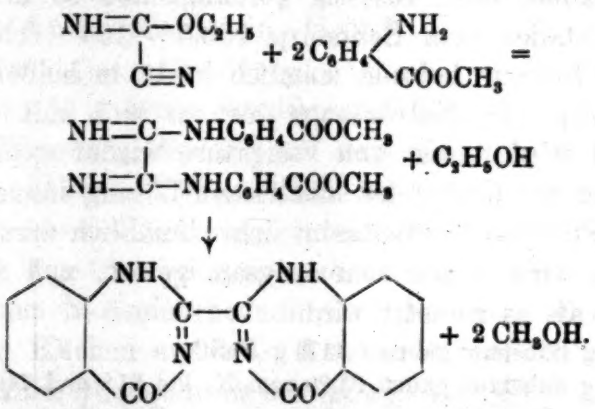
Mitteilungen aus dem Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule zu Darmstadt.

VII. Eine neue Synthese von Benzoylenharnstoff;

von

H. Finger und **W. Zeh.**

Durch Einwirkung von Cyanimidokohlensäureäthyläther auf Anilin hat Nef[1]) das Hofmannsche Cyananilin (Oxalendiphenyldiamidin) erhalten. Es erschien nun möglich, durch Kondensation des Imidoäthers mit Anthranilsäureester zu einem Produkt zu gelangen, das unter Alkoholabspaltung sich sofort in ein Dichinazolinderivat hätte verwandeln können:



Beim Erhitzen von Anthranilsäuremethylester (2 Mole) mit dem Imidoäther trat in der Tat lebhafte Reaktion ein, jedoch zeigte die heftige Blausäureentwicklung während derselben bereits einen anderen Verlauf an. Auch die physikalischen Eigenschaften des ausgeschiedenen Körpers, so die Ätherlöslichkeit, ließen darauf schließen, daß kein entsprechendes Chinazolon entstanden war.

Die nähere Untersuchung ließ uns feststellen, daß der Reaktionsverlauf durch folgende Gleichung ausgedrückt werden muß:

---

[1]) Ann. Chem. 187, 277.

$$N{\equiv}C{-}C\begin{matrix}\diagup NH \\ \diagdown OC_2H_5\end{matrix} + NH_2C_6H_4COOCH_3 =$$

$$CNH + CN{-}NH{-}C_6H_4COOC_2H_5 + CH_3OH.$$

Es führte uns zu dieser Auffassung nicht sowohl das Analysenergebnis, als auch die Feststellung der Tatsache, daß der neuentstandene Körper, der als „Cyananilid-o-carbonsäureäthylester“[1]) zu bezeichnen ist, mit Mineralsäuren sehr leicht in den bekannten Benzoylenharnstoff[2]) übergeführt werden kann; ebenso lieferten die in Chloroformlösung des Esters mit gasförmiger Chlor- oder Jodwasserstoffsäure dargestellten Halogenwasserstoffsalze beim Erhitzen für sich glatt Halogenalkyl und Benzoylenharnstoff.

Man kann annehmen, daß wäßrige Mineralsäuren oder konzentrierte Schwefelsäure in der Weise wirken, daß unter Wasseraufnahme die CN-Gruppe zunächst in die $CONH_2$-Gruppe übergeht; deren Entstehen wird dann Veranlassung zur Kondensation unter Alkoholabspaltung. Die Bildung des Benzoylenharnstoffs aus den Halogenhydraten ist so zu erklären, daß beim Erhitzen zunächst Halogenalkyl sich abspaltet — dies wurde qualitativ und quantitativ festgestellt —, und daß dann die freie Cyananilid-o-carbonsäure sich in ähnlicher Weise zu dem Benzoylenharnstoff umlagert wie o-Cyanbenzoesäure in Phtalimid.

Der unter Austausch der Methyl- gegen die Äthylgruppe entstandene Cyananilid-o-carbonsäureäthylester hätte sich nun auch aus Anthranilsäureäthylester und dem Imidoäther gewinnen lassen müssen. In dieser Richtung angestellte Versuche hatten zunächst keinen Erfolg, und es wurden deshalb zur Feststellung der durch die Gleichung wiedergegebenen Tatsache weiter unten stehende Versuche angestellt; später zeigte es sich, daß auch der frisch dargestellte Methylester der Anthranilsäure nicht mehr in befriedigender Weise kondensieren wollte; es mußte in dem schon älteren, zuerst verwendeten Material ein Katalysator vorhanden gewesen sein, der die Reaktion begünstigt hatte. Nach einigem Suchen

---

[1]) In Analogie mit der üblichen Bezeichnung „Cyananilid“ für das phenylierte Cyanamid.

[2]) Griess, Ber. 2, 416; Abt, dies. Journ. [2] 39, 141 u. a.

wurde in dem Kupferchlorür ein vorzüglich wirkender Reaktionsbeschleuniger gefunden, mit dessen Hilfe die Darstellung eines identischen Produktes aus Methyl- und Äthylester keine Schwierigkeiten mehr bot. Die Mischprobe der geeinigten Produkte zeigte keine Veränderung des Schmelzpunktes.

Zur Darstellung des Cyananilidcarbonsäureesters wurden im weiten Reagenzglas 2 g des nach Nef gewonnenen Cyanimidokohlensäureäthers mit 6 g Anthranilsäuremethyl- oder -äthylester und einer nur ganz geringen Menge Kupferchlorür auf freier Flamme erhitzt, bis unter Dunkelfärbung die dann von selbst lebhaft verlaufende Reaktion eintrat. Beim Erkalten scheidet sich eine gelbgrünliche Kristallmasse aus; diese wurde mit 2—3 ccm Äther und etwa 30 ccm Petroläther durchgearbeitet, auf der Nutsche mit Petroläther gewaschen und dann aus Essigester oder noch besser aus Paraldehyd oder Acetal umkristallisiert; zu einer zweiten Kristallisation kann auch heißes Wasser dienen, aus dem die Substanz in feinen weißen Nädelchen herauskommt. Die Ausbeute beträgt bei Anwendung von Anthranilsäureäthylester ca. 60% der theoretischen. Die aus Anthranilsäuremethylester dargestellten und mit Paraldehyd gereinigten Kristallnädelchen waren meist etwas gelblicher gefärbt, als die mit Hilfe des Äthylesters erhaltenen, und wurden im Schmelzpunktsapparat einige Grade früher weich, um dann aber auch bei 176° klar zu schmelzen. Eine Mischprobe ergab keine Depression des Schmelzpunktes. Beim Erhitzen auf höhere Temperatur zersetzt sich die Substanz, wobei Benzoylenharnstoff in nicht unbeträchtlicher Menge entsteht.

Cyananilidcarbonsäureester wird unschwer von Alkohol und Äther, noch leichter von Chloroform aufgenommen. Aus der Lösung in Chloroform scheiden gasförmige Salzsäure oder Jodwasserstoffsäure die Halogenhydrate in Form eines weißen bzw. gelblichen Kristallpulvers ab; das Jodhydrat schwärzt sich beim Liegen an der Luft. Eine Schmelzpunktsbestimmung zeigte beim Chlorhydrat die Temperatur 344° an; für den reinen Benzoylenharnstoff haben wir den Schmelzp. 348° gefunden (Angabe Beilsteins: 344°). Als eine abgewogene Menge des Chlorhydrats im Kölbchen bis 200° erhitzt wurde (der Zersetzungspunkt selbst liegt bereits bei ca. 125°), ging eine Menge

Chloräthyl weg, die fast genau der theoretisch verlangten entsprach. Das Jodhydrat lieferte beim Erhitzen auf 200°—220° Jodäthyl, das in Menge mehrerer Kubikmillimeter im Röhrchen unter starker Kühlung aufgefangen und durch Erhitzen mit Pottaschelösung auf 170° in Alkohol übergeführt werden konnte; dieser ließ sich sehr scharf mit Hilfe der Jodoformreaktion nachweisen.

Die Analysenwerte für den Cyanananilidcarbonsäureester wurden nach verschiedenen Methoden — Dumas, Kjeldahl, Liebig, auf nassem Weg nach Messinger-Fritsch und Dennstedt — ermittelt; die Stickstoffbestimmung nach Dumas ergab erst bei Anwendung einer 25 cm langen Kupferspirale gute Resultate. Zur Ausführung der Bestimmung nach Kjeldahl mußte etwa 25 Stunden lang erhitzt werden.

Dumas: { 0,1087 g Substanz gaben 13,85 ccm N bei 14° und 740 mm.
0,1019 g Substanz gaben 13,3 ccm N bei 14° und 739 mm.
Kjeldahl: 0,2230 g Substanz entsprachen 23,1 ccm n/10-H_2SO_4.
Liebig: 0,1730 g Substanz gaben 0,0810 g H_2O und 0,4005 g CO_2.
Messinger-Fritsch: 0,1515 g Substanz gaben 0,3486 g CO_2.

		N	C	H	
Gefunden:	(nach Dumas)	15,22	—	—	%
„	(„ „)	14,85	—	—	„
„	(„ Kjeldahl)	14,55	—	—	„
„	(„ Liebig)	—	63,14	5,18	„
„	(nach Messinger-Fritsch)	—	62,92	—	„
„	(Mittel aus 4 Bestimmungen nach Dennstedt)	—	63,00	5,48	„
Ber. auf $C_{10}H_{10}O_2N_2$ (Mol.-Gew. 190,16):		14,77	63,1	5,27	„.

Bestimmung der Äthylgruppe nach Zeisel:
0,2174 g Substanz gaben 0,2600 g AgJ.

Berechnet für C_2H_5:	Gefunden:
15,27	14,77 %.

Mittelwert zweier Molekulargewichtsbestimmungen nach Landsberger in Chloroformlösung: 197 statt 190,16.

Analyse des salzsauren Salzes $C_{10}H_{11}O_2N_2Cl$ (Mol.-Gew. 226,62).
0,1535 g Substanz gaben 0,0778 g H_2O und 0,2987 g CO_2.
0,1587 g Substanz gaben 0,1025 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
C	52,95	53,07 %
H	4,89	5,67 „
Cl	15,64	15,97 „.

Zur Umwandlung des Cyanananilidcarbonsäureesters in Benzoylenharnstoff kann entweder wie oben angeführt verfahren

werden, oder man erhitzt das Chlorhydrat mit Alkohol oder Eisessig; aus der kochenden Lösung scheidet sich rasch das Reaktionsprodukt aus. Ebenso gelangt man schnell zum Ziele, wenn man den Ester mit wäßriger Salzsäure kocht oder in wenig mäßig warmer konzentrierter Schwefelsäure löst und dann mit Wasser versetzt. Zur Kristallisation können Eisessig, Benzylcyanid oder viel heißes Wasser dienen.

0,1333 g Substanz gaben 0,2904 g CO_2 und 0,0497 g H_2O.
0,1145 g Substanz gaben 17,05 ccm N bei 13° und 752 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
C	59,21	59,41 %
H	3,73	4,17 „
N	17,32	17,33 „.

(Mol.-Gew. 162,13: $C_8H_6O_2N_2$.)

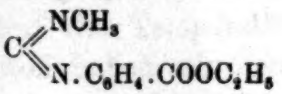
Über die Einwirkung von anderen Aminosäureestern auf Cyanimidokohlensäureäther, sowie über entsprechende Reaktionen mit Oxaldiimidoäther und über das Verhalten der Halogencyane zu Anthranilester sind Versuche im Gange.

VIII. Alkylierung des Cyananilid-o-carbonsäureesters;

von

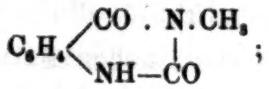
H. Finger.

Durch Einwirkung von Alkylhaloiden auf mit Natriumäthylat versetzte alkoholische Phenylcyanamidlösung haben W. Traube und E. v. Wedelstädt[1]) Alkylphenylcyanamide der allgemeinen Formel $CH.NR.C_6H_5$ erhalten.[2]) Der von mir kürzlich in Gemeinschaft mit W. Zeh beschriebene Cyananilid-o-carbonsäureester[3]) geht nun bei der Alkylierung mit Dimethylsulfat und Natriumalkoholat in alkoholischer Lösung in ein methyliertes Derivat des Carbodiimids, das o-Carboxäthylphenylmethylcarbodiimid

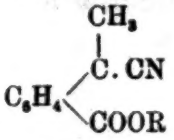


[1]) Ber. 33, 1383.
[2]) Vgl. auch Ber. 32, 1873 u. Ber. 33, 807.
[3]) Vergl. vorstehende Abhandlung.

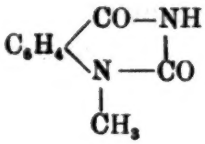
über, denn beim Erhitzen der salzsauren Lösung des Körpers oder des trockenen Chlorhydrates bildet sich der von **Abt**[1]) zuerst dargestellte γ-Methylbenzoylenharnstoff



ein Produkt der Konstitution



hätte α-Methylbenzoylenharnstoff



liefern müssen.

Eine warme Lösung des Cyananilidcarbonsäureesters in wenig absolutem Alkohol wird mit der berechneten Menge alkoholischen Natriumäthylats versetzt und dann ein geringer Überschuß des Dimethylsulfats zugegeben; nach ganz kurzem Stehen wird die Lösung in viel kaltes Wasser gegossen. Das gebildete Carbodiimidderivat scheidet sich anfangs in öligen Tröpfchen ab, die jedoch, namentlich beim Reiben, bald zum Erstarren gebracht werden; man kristallisiert nach dem Absaugen aus wenig Petroläther um. Die Substanz schießt aus diesem Lösungsmittel in büschelförmig gruppierten weißgelben Nädelchen an; Äther, Alkohol, Chloroform lösen sehr leicht.

Im Schmelzröhrchen erweicht das Produkt bei 75° und ist bei 77,5° geschmolzen; es kann ohne Zersetzung destilliert werden.

0,1122 g Substanz gaben 13,9 ccm feuchten N bei 19° und 744 mm.

	Berechnet für $C_{11}H_{12}N_2O_2$ (Mol.-Gew. 204,17):	Gefunden:
N	13,75	13,87 %

Carboxäthylphenylmethylcarbodiimid verbindet sich mit Salzsäure unter geeigneten Bedingungen zu einem Chlorhydrat und einem allerdings sehr labilen Dichlorhydrat. Nach mehreren orientierenden Versuchen wurden diese Salze schließlich in folgender Weise gewonnen: Die Base löst man in wenig kaltem Chloroform und setzt dann unmittelbar hintereinander mit Salzsäuregas gesättigtes Chloroform und viel salzsäurehaltigen Petroläther zu; es scheiden sich feine seideglänzende Nädelchen des Dichlorhydrats ab, die auf der Nutsche mit wenig Petrol-

[1]) Dies. Journ. [2] 39, 147.

äther gewaschen werden und dann rasch zur Analyse gebracht werden müssen; es gelang bei schnellstem Arbeiten so ein Salz von 23,02 % Chlorgehalt zu erhalten, theoretisch sind 25,59 % gefordert.

Im Vakuumexsikkator, neben Ätznatron stehend, verliert das Dichlorhydrat rasch 1 Mol. Salzsäure und es bleibt nach Eintritt der Gewichtskonstanz als weißes, in Chloroform noch leicht lösliches Pulver das Monochlorhydrat zurück.

0,1640 g Substanz gaben 0,0956 g AgCl.

	Berechnet für $C_{11}H_{13}N_2O_2Cl$ (Mol.-Gew. = 240,63):	Gefunden:
Cl	14,73	14,41 %.

Beim Erhitzen in einer mit Kapillare versehenen kleinen Kugel gibt das Chlorhydrat kurz über 100° Halogenalkyl ab — kenntlich an der Brennbarkeit mit grüngesäumter Flamme —, es hinterbleibt γ-Methylbenzoylenharnstoff. Eine Lösung des Chlorhydrats in Chloroform läßt schon nach kurzem Stehen bei Zimmertemperatur den chemisch reinen Methylbenzoylenharnstoff in kleinen Kriställchen ausfallen. Rasch erfolgt die Überführung in das Chinazolinderivat beim Erhitzen der wäßrigen salzsauren Lösung des Carbodiimids. Abt[1]) und Söderbaum[2]) geben den Schmelzpunkt des γ-Methylbenzoylenharnstoffs zu 234° an. Ich habe das Präparat, dessen sonstige Beschreibung ja hier überflüssig erscheint, nach Abts Angaben dargestellt und durch Sublimation gereinigt. Sowohl das Abtsche Präparat, als auch das auf neuem Wege gewonnene, beginnen im Thieleschen Apparat bei 234° zu erweichen und sind bei 237,5° klar geschmolzen. Eine Mischprobe zeigt keine Schmelzpunktsdepression.

0,1037 g Substanz gaben 14,8 ccm feuchten N bei 18° und 746 mm.

	Berechnet für $C_9H_8N_2O_2$ (Mol.-Gew. = 176,14):	Gefunden:
N	15,94	16,10 %.

Die weitere Untersuchung hat namentlich die Herstellung des isomeren Methylcarboxäthylphenylcyanamids zum Ziel, ferner sollen noch weitere Orthosubstitutionsderivate des Phenylcyanamids gewonnen und auf ihr Verhalten untersucht werden.

[1]) A. a. O. [2]) Ber. 23, 2184.

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

99. 3. Mitteilung über lactonähnliche Anhydride acylierter Aminosäuren;[1])

von

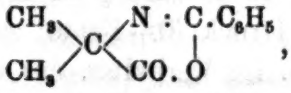
Ernst Mohr.

Über das Lacton des racemischen Benzoylalanins und seine Verwendung zur Synthese benzoylierter Dipeptide;

bearbeitet in Gemeinschaft mit **Fr. Stroschein.**[2])

Theoretischer Teil.

In der vorhergehenden Mitteilung wurde gezeigt, daß das sehr leicht darstellbare Lacton der Benzoyl-α-aminoisobuttersäure,



als Vertreter einer bisher nur unvollständig untersuchten Substanzklasse und wegen seiner großen Reaktionsfähigkeit Beachtung verdient. Da es mit Glykokoll ein benzoyliertes Dipeptid, das Benzoylaminoisobutyrylglycin, $C_6H_5.CO—NH.C(CH_3)_2.CO—NH.CH_2.CO_2H$, liefert, so lag der Wunsch nahe, zu analogen Synthesen die Lactone derjenigen benzoylierten α-Aminofettsäuren darzustellen, die in den natürlichen Eiweißstoffen vorkommen. Die einfachste Säure dieser Art, die Hippursäure, $C_6H_5.CO—NH.CH_2.CO_2H$, scheint zu solchen Versuchen sehr wenig geeignet zu sein, wie unten ausführlicher

---

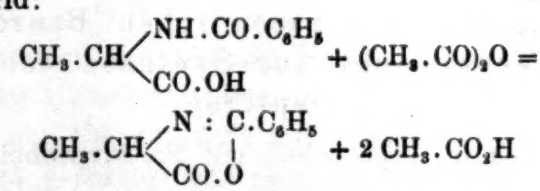
[1]) Frühere Mitteilungen siehe dies. Journ. [2] 80, 521 (1909); 81, 49 (1910).

[2]) Dissertation, Heidelberg 1909; vorläufige Mitteilung Ber. 42, 2521 (1909). Da ich infolge Krankheit an der zweiten Hälfte der Arbeit des Herrn Stroschein leider nicht teilnehmen konnte, hat Herr A. Darapsky mich hierbei freundlichst vertreten. Ich möchte nicht versäumen, ihm hierfür auch hier nochmals herzlichst zu danken. Mohr.

gezeigt wird. Daher wurde zunächst eine Versuchsreihe mit racemischem Benzoylalanin, $C_6H_5.CO—NH.CH(CH_3).CO_2H$, durchgeführt, deren Resultate zum Teil schon in der Einleitung zu den vorigen Mitteilungen angedeutet wurden.[1])

Während bei der Darstellung des Lactons der Benzoylaminoisobuttersäure:

keine besonderen Vorsichtsmaßregeln beachtet zu werden brauchen, muß die Umsetzung des Benzoylalanins mit Essigsäureanhydrid:

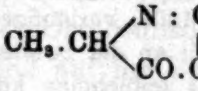


viel vorsichtiger durchgeführt werden, liefert aber bei richtiger Ausführung sehr gute Ausbeuten. Es kommt hauptsächlich darauf an, die Reaktionsmasse im Wasserbad nicht länger, als unbedingt nötig (10—20 Minuten) zu erwärmen und dann bei möglichst niedrigem Druck (0—1 mm) zu fraktionieren.

Die Unterschiede im Verhalten der drei Säuren: Benzoylaminoisobuttersäure, $C_6H_5.CO.NH.C(CH_3)_2.CO_2H$, Benzoylalanin, $C_6H_5.CO.NH.CH(CH_3).CO_2H$, und Hippursäure, $C_6H_5.CO.NH.CH_2.CO_2H$, bzw. ihrer Lactone gegen überschüssiges Essigsäureanhydrid bei 100° sind recht auffällig. Benzoylaminoisobuttersäure und Benzoylalanin gehen unter Lactonbildung zwar sehr schnell in Lösung. Während aber ersteres auch bei langandauerndem Erwärmen farblos bleibt, färbt sich letzteres schnell hellgelb; Hippursäure löst sich viel langsamer auf, und die dunkel rotbraune Lösung enthält anscheinend nur Zersetzungs- oder Kondensationsprodukte.[2]) Diese Unter-

---

[1]) Dies. Journ. [2] 80, 524, 528 (1909); 81, 50 (1910). Einige vorläufige Versuche zur Darstellung des Lactons des Acetylalanins,



werden später mitgeteilt

[2]) Die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Hippursäure bei 100° hat schon Erlenmeyer jun. beschrieben: Ann. Chem. 275, 7 (1893). Bei

schiede sind um so bemerkenswerter, als man sie im Hinblick auf die ganz analogen Konstitutionsformeln der drei Säuren gar nicht erwarten sollte. Der Grund dieser Verschiedenheit im Verhalten wurde früher bereits[1]) vermutungsweise in der Anwesenheit der α-ständigen Wasserstoffatome der Methylen- und Methingruppe des Benzoylglykokolls bzw. des Benzoylalanins gesucht; vielleicht begünstigen auch die α-ständigen Methyle des Benzoylalanins und der Benzoylaminoisobuttersäure die Lactonbildung in ähnlicher Weise, wie die Methyle der mehrfach methylierten Bernsteinsäuren die Anhydridbildung begünstigen.

Eine ähnliche Abstufung in der Beständigkeit sieht man auch, wenn man die oben genannten drei Säuren über ihren Schmelzpunkt erhitzt. Hippursäure, die unbeständigste, wird schnell tiefrot bis rotbraun, Benzoylalanin färbt sich bei gleich vorsichtiger Erwärmung viel weniger und langsamer (zunächst nur gelbrot), Benzoyl-α-aminoisobuttersäure färbt sich gar nicht, sondern bleibt vollkommen farblos und destilliert bei stärkerem Erhitzen fast ohne Bildung von Kohle oder Farbstoff wahrscheinlich in Form ihres Lactons in die kälteren Teile des Reagensglases, wo sich ein farbloses Destillat kondensiert. Es ist ferner sehr bemerkenswert, daß Benzoyl-α-aminoisobuttersäure mit Thionylchlorid ganz glatt und quantitativ das entsprechende Säurechlorid in weißem, schön kristallisiertem Zustand liefert.[2]) Nebenreaktionen, Verharzung, Braunfärbung treten fast gar nicht auf. Benzoylalanin ist viel empfindlicher gegen Thionylchlorid (s. experimentellen Teil). In wenigen Minuten entsteht eine tiefgelbe Lösung; nur unter Einhaltung bestimmter, besonders günstiger Reaktionsbedingungen gelingt es, das Chlorid in kristallisiertem, wenn auch nicht ganz reinem Zustande zu isolieren. Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse

---

der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Glycinsilber (Curtius, dies. Journ. [2] **24**, 239 (1881); **26**, 167 (1882); Curtius u. Benrath, Ber. 37, 1279 [1904]) entsteht Hippursäure, Benzoylglycylglycin und Benzoylpentaglycylglycin. Curtius nimmt hier als Zwischenprodukte Säurechloride, wie z. B. Hippurylchlorid, an. Es scheint mir nicht ganz ausgeschlossen zu sein, daß vielleicht statt der Säurechloride oder neben ihnen Lactone als Zwischenprodukte auftreten.

[1]) Dies. Journ. [2] **81**, 51 (1910).

[2]) Dies. Journ. [2] **81**, 68 (1910).

bei der Hippursäure. Bei Zimmertemperatur beginnt die Chlorwasserstoffentwicklung, indem die Masse sich gleichzeitig schwach gelb färbt. Da Hippursäure (1 Mol.) sich in Thionylchlorid (1,5 Mol.) nur sehr unvollständig löst, ist Erwärmen auf 25°—30° notwendig; hierbei färbt sich die Masse erst citronengelb, dann gelbrot. 10 Minuten nach Versuchsbeginn ist sie tiefrot, obwohl noch sehr viel Hippursäure ungelöst am Boden liegt. Isolierung des Hippursäurechlorides scheint auf diesem Wege aussichtslos zu sein.

Beim Erhitzen auf höhere Temperatur und bei der Einwirkung wasserabspaltender Mittel ($SOCl_2$, Essigsäureanhydrid) auf Säuren vom Typus der Hippursäure beobachtet man also die unübersichtlichsten und kompliziertesten Verhältnisse bei der Hippursäure selbst, während man den einfachsten und klarsten Reaktionsverlauf bei der Benzoyl-α-aminoisobuttersäure findet. Benzoylalanin steht in der Mitte zwischen diesen beiden Extremen.

Das Lacton des Benzoylalanins ähnelt dem der Benzoylaminoisobuttersäure hinsichtlich Farblosigkeit, Schmelzpunkt und im chemischen Verhalten sehr. Mit Wasser oder Alkalilaugen regeneriert es Benzoylalanin:

$$CH_3.CH\begin{cases} N:C.C_6H_5 \\ CO.O \end{cases} + H_2O = CH_3.CH\begin{cases} NH.CO.C_6H_5 \\ CO.OH \end{cases}.$$

Alkohole addiert es unter Esterbildung, Ammoniak und Anilin unter Bildung des Amids bzw. Anilids, Chlorwasserstoff unter Bildung des Chlorids. Dasselbe Chlorid erhält man auch, wie bereits erwähnt (s. S. 475), aus Benzoylalanin und Thionylchlorid. Es ist identisch mit dem Chlorid, welches E. Fischer und J. Max[1]) aus Benzoylalanin und Phosphorpentachlorid in Acetylchloridlösung gewannen. Bereits in der vorhergehenden Mitteilung[2]) wurde die Frage erörtert, ob neben oder statt der Chlorid-Formel

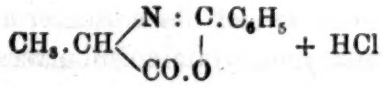
$$CH_3.CH\begin{cases} NH.CO.C_6H_5 \\ CO.Cl \end{cases}$$

die Auffassung der Substanzen dieser Art als Chlorhydrate von Lactonen, z. B.:

---

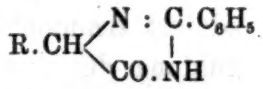
[1]) E. Fischer u. Jules Max, Ann. Chem. 369, 276 (1909).

[2]) Dies. Journ. [2] 81, 54 (1910).

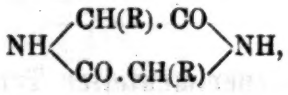


berechtigt ist. Die Entscheidung dieser Frage, d. h. die Untersuchung der bisher besprochenen Lactone auf etwa vorhandene basische Eigenschaften mußte aus äußeren Gründen bisher leider unterbleiben.

Ein Unterschied zwischen den Derivaten der Benzoylaminoisobuttersäure einerseits und denen des Benzoylalanins und der Hippursäure andererseits besteht darin, daß die Amide der beiden letzteren durch kochende, verdünnte Natronlauge in normaler Weise direkt verseift werden, ohne daß es möglich ist, ein cyklisches Imid von der Struktur



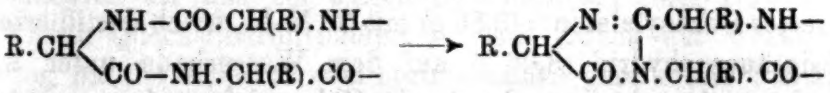
als Zwischenprodukt zu fassen. Die H. Meyersche Regel[1]) gilt also nicht für diese Säureamide. Gelänge die Darstellung solcher cyklischer Imide, so verdiente wohl die Frage Beachtung, ob nicht vielleicht in den natürlichen Eiweißstoffen außer Diketopiperazinringen,



und Polypeptidketten,

$$-NH.CH(R).CO-NH.CH(R).CO-NH.CH(R).CO-$$

noch folgende dritte Verkettungsart (Glyoxalonring) vorkommt, welche aus einer Polypeptidkette durch weitere Kondensation (Wasserabspaltung) entstanden gedacht werden kann:



Durch Kuppelung des Benzoylalaninlactons mit Glykokoll, racemischem Alanin und α-Aminoisobuttersäure in wäßriger, schwach alkalischer Lösung wurden folgende benzoylierte Dipeptide gewonnen: Benzoylalanylglycin:

$$C_6H_5.CO-NH.CH(CH_3).CO-NH.CH_2.CO_2H,$$

Benzoylalanylalanin:

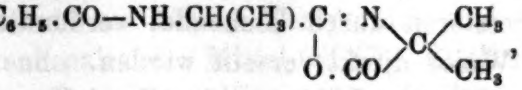
$$C_6H_5.CO-NH.CH(CH_3).CO-NH.CH(CH_3).CO_2H,$$

[1]) Dies. Journ. [2] 80, 528 (1909); 81, 53 (1910) und H. Meyer, Monatshefte 20, 731 (1899).

(vielleicht ein Gemisch zweier stereoisomerer racemischer Verbindungen) und Benzoylalanylaminoisobuttersäure:

$$C_6H_5.CO{-}NH.CH(CH_3).CO{-}NH.C(CH_3)_2.CO_2H.$$

Die beiden ersteren sind bereits von Curtius und van der Linden aus dem Azid des Benzoylalanins und Glykokoll bzw. Alanin dargestellt worden.[1]) Bisher ist es nur bei der Benzoylalanylaminoisobuttersäure gelungen, durch Behandlung mit heißem Essigsäureanhydrid von neuem Lactonbildung zu erzwingen. Dieses Lacton:



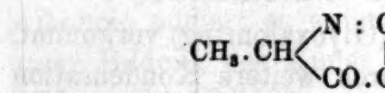
entsteht sehr leicht und glatt und destilliert unter 0,2 mm Druck unzersetzt; es addiert Ammoniak sehr glatt in ganz normaler Weise unter Bildung des Amids der Benzoylalanylaminoisobuttersäure,

$$C_6H_5.CO{-}NH.CH(CH_3).CO{-}NH.C(CH_3)_2.CO.NH_2.$$

Die Fortsetzung dieser Versuche und der Aufbau noch längerer, benzoylierter Polypeptidketten mußte infolge Substanzmangel vorläufig leider noch unterbleiben.

Experimenteller Teil.

Lacton des racemischen[2]) Benzoylalanins,



; $C_{10}H_9O_2N = 175{,}1$.

Im Säbelkolben (s. Abbildung) wird 20 M-M.[3]) fein pulverisiertes Benzoylalanin[4]) (3,86 g) mit 30 M-M. frisch destilliertem Essigsäureanhydrid (3,06 g) auf dem Wasserbade unter Anwendung eines kurzen, durch ein Chlorcalciumrohr verschlossenen Steigrohres erhitzt. Das Säbelrohr wird mit einem Korkstopfen verschlossen. Nach etwa 7 Minuten entsteht eine blaßgelbe bis citronengelbe, fast stets völlig klare Lösung, die

---

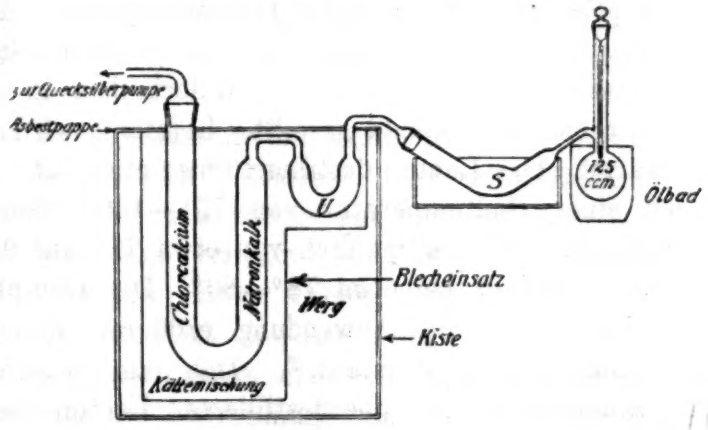
[1]) Curtius und van der Linden, dies. Journ. [2] 70, 148, und 152 (1904).

[2]) Alle in dieser Mitteilung beschriebenen Alaninderivate sind racemisch.

[3]) M-M. Abkürzung für Millimol.

[4]) Dargestellt nach E. Fischer, Ber. 32, 2454 (1899).

noch 10 Minuten lang auf dem Wasserbade erhitzt wird. Die Wasserabspaltung ist nach dieser Zeit bereits vollendet. Längeres Erhitzen ist nicht nur überflüssig, sondern sogar schädlich, da bei längerem Erwärmen die Ausbeuten stets schlecht ausfielen und das als farbloses Öl überdestillierte Lacton sich beim Analysieren als unrein erwies und nicht zum Kristallisieren zu bringen war. Da das Benzoylalaninlacton bei einem Druck von 15 mm und einer Badtemperatur von 170° sich unter Bildung weißer, nicht kondensierbarer Dämpfe zersetzte, ohne daß nennenswerte Mengen überdestillierten, so muß es unter wesentlich niedrigerem Druck überdestilliert



werden. Es empfiehlt sich, auch die bei der Wasserabspaltung entstandene Essigsäure und das überschüssige Essigsäureanhydrid ebenfalls unter möglichst niedrigem Druck (0,2 bis 0,5 mm) abzudestillieren. In Ermangelung anderer Hilfsmittel bedienten wir uns bei diesen Destillationen einer Baboschen Wasser-Quecksilberluftpumpe.[1]) Zum Zweck der Fraktionierung hat der Apparat zwei hintereinander geschaltete Vorlagen, die auf verschiedener Temperatur gehalten werden können. Wenn der erste langgestreckte Säbel *S* zunächst in ein etwa 60° warmes Wasserbad eingetaucht wird, passieren ihn die Essigsäure- und Essigsäureanhydriddämpfe unkondensiert; sie werden erst im zweiten, an das Natronkalkrohr angeschmolzenen kleinen U-Rohr U durch eine Chlorcalciumkältemischung nieder-

[1]) Beschreibung von Destillationen mit der Quecksilberpumpe, sowie Beschreibung der Pumpe selbst, s. F. Krafft und W. Dyes, Ber. 28, 2583 (1895); F. Krafft u. H. Weilandt, Ber. 29, 1316 u. 2240 (1896).

geschlagen. Die Kondensation der Dämpfe ist hier jedoch offenbar keine vollkommene, denn nach 4—5 Destillationen muß der Natronkalk zur Erzielung eines guten Vakuums erneuert werden.[1]) Ein Teil der Säuredämpfe gelangt also scheinbar unkondensiert bis zum Natronkalk, von dem er dann völlig absorbiert wird. Essigsäure und ihr Anhydrid beginnen unter etwa 3,0—0,5 mm Druck bereits bei 2°—5° Badtemperatur zu destillieren, bei 25° ist der größte Teil bereits überdestilliert; die Entwicklung von Dampfblasen im Kolben läßt nach, und es verbleibt ein hellgelber, dickflüssiger Sirup. Das Wasserbad wird dann ziemlich schnell auf etwa 70° erwärmt. Sobald ein plötzliches Steigen der Dampftemperatur den Beginn der Destillation des Lactons anzeigt, wird der Säbel *S* durch Eiswasser gekühlt und der Destillierkolben in ein auf etwa 70° vorgewärmtes Ölbad gestellt. Letzteres wird schnell weiter erwärmt. Das Lacton destilliert unter etwa 0,2 – 0,5 mm Druck bei einer Badtemperatur von 75°—140° über. Die Dampftemperatur steigt allmählich von etwa 70° auf 95°; die Hauptmenge destilliert bei etwa 78°—80°. Die Dampftemperatur war jedoch nur bei Anwendung größerer Mengen des Lactons einigermaßen konstant.[2]) Das als wasserklares, ziemlich zähflüssiges Öl überdestillierte Lacton wird in eine Schale gegossen und im Vakuumexsikkator aufbewahrt. Beim Evakuieren wird ein Chlorcalciumrohr zwischen Exsikkator und Wasserstrahlpumpe eingeschaltet, um die Wasserdämpfe zurückzuhalten. Bei der Aufhebung des Vakuums im Exsikkator wird sorgfältig getrocknete Luft eingelassen. Nach viertel- bis halbstündigem Stehen an kühlem Ort erstarrt das Lacton zu einem festen, schneeweißen Kristallkuchen, der aus seideglänzenden, langen, feinen Nadeln besteht. Bei einem einzigen Versuch, bei welchem alle Versuchsbedingungen genau dieselben waren, wie bei den übrigen, erstarrte das Lacton zu scharf ausgebildeten, farblosen, rhombenförmigen Tafeln.

---

[1]) Das 22 cm hohe und 2,3 cm weite, große U-Rohr enthielt ungefähr 65—70 g Natronkalk, von der Korngröße 4—6 mm.

[2]) Bei der vorliegenden Versuchsanordnung war Überhitzung des Thermometers unvermeidlich. Der Zweck der Destillation war in erster Linie die Isolierung und Reinigung des Lactons, aber nicht eine exakte Siedepunktsbestimmung.

Bei der Destillation hinterbleibt im Kolben eine meist nur geringe Menge eines honigbraunen, äußerst zähflüssigen, in der Kälte glasartig erstarrenden Sirups. Dieser konnte durch Steigerung der Temperatur nicht unzersetzt destilliert werden, da bei einer Badtemperatur von etwa 145° plötzliches Steigen des Druckes beginnende Zersetzung verriet. Bei weiterem Erhitzen destillierte dann bei 1—3 mm Druck ein farbloses Öl über, das sofort zu langen, eisblumenartigen Nadeln vom Schmelzp. 112°—114° erstarrte. Ihre Zusammensetzung konnte infolge Substanzmangel nicht ermittelt werden.

Die Ausbeute an reinem Lacton beträgt 3,24—3,42 g (92—97% der Theorie). Bei Anwendung von 100 M-M. Benzoylalanin (19,3 g) ließ sich das Lacton ebenso leicht darstellen.

Das Benzoylalaninlacton wurde nicht nur durch Analysen, sondern auch durch Titrationen auf seine Reinheit geprüft. Bei den Titrationen wurde es mit überschüssiger 0,1-fach normaler Natronlauge versetzt (ca. 125% der theoretisch notwendigen Menge). Beim Übergießen des Lactons mit der Natronlauge trat stets eine intensive, blauviolette Fluorescenz auf, welche jedoch nach etwa 15 Minuten verschwand. Je konzentrierter die Natronlauge und je höher die Temperatur war, desto schneller verschwand diese merkwürdige Fluorescenz, deren Grund noch völlig unbekannt ist.[1]) Benzoylalanin zeigt in Natronlauge gelöst keine Fluorescenz. Da das Lacton sich in der kalten, 0,1-fach normalen Natronlauge nur langsam auflöste, so wurde auf dem Wasserbade erwärmt. Hierbei schmolz das Lacton und ging teilweise in Lösung. Der größte Teil der Schmelze verwandelte sich jedoch, ehe er sich in der Natronlauge löste, in eine weiße, salbenähnliche Masse. Nach etwa 15—20 Minuten langem Erwärmen war der bei weitem größte Teil in Lösung gegangen. Bei allen Titrationen verblieb jedoch schließlich eine geringe Menge von der weißen Substanz, die sich nur langsam, bisweilen erst bei einstündigem Erwärmen löste.

1. 0,2975 g Substanz gaben 0,7456 g CO_2 und 0,1424 g H_2O.
2. 0,1991 g Substanz gaben 14,3 ccm N bei 23,7° und 752,4 mm.

[1]) Das Lacton der Benzoylaminoisobuttersäure gibt mit Natronlauge keine fluorescierende Lösung; s. dies. Journ. [2] 81, 60 (1910).

3 a) 0,3693 g Substanz verbrauchten 21,36 ccm 0,1-fach normaler Natronlauge.

b) 0,3880 g Substanz verbrauchten 22,99 ccm 0,1-fach normaler Natronlauge.

c) 0,3838 g Substanz verbrauchten 22,96 ccm 0,1-fach normaler Natronlauge. (Indikator Phenolphtaleïn).

	Berechnet für $C_{10}H_9O_2N$:	Gefunden:
C	68,53	68,35 %
H	5,18	5,35 „
N	8,02	7,94 „.
Mol.-Gew.:	175,1	172,9; 168,8; 167,2.

Als die Reaktionsbedingungen, unter denen das Lacton in kristallisiertem Zustande gewonnen werden kann, noch nicht ermittelt waren, wurde es mehrmals in Gestalt eines farblosen, wasserklaren Öles gewonnen. Dasselbe ergab bei der Titration für das Molekulargewicht Werte zwischen den Grenzen 148 bis 161 (meist 158—161). Bei Zimmertemperatur hat das reine Lacton halbweiche, paraffinähnliche Konsistenz, bei -30^0 ist es jedoch völlig hart. Es schmilzt bei 39^0—$39{,}5^0$ zu einer wasserklaren, farblosen Flüssigkeit, bei etwa 150^0 beginnt schwache Gasentwicklung, die bei 180^0 sehr lebhaft wird, ohne daß die Flüssigkeit sich färbt. Der Siedepunkt des Lactons kann noch nicht angegeben werden (s. S. 480, Fußnote 2). Da das Lacton der um eine Methylgruppe reicheren Benzoylaminoisobuttersäure in dem oben skizzierten und beschriebenen Apparate (wahrscheinlich unter möglichster Vermeidung von Dampfüberhitzung) bei 58^0 unter 0,5—1,0 mm Druck destillierte[1]), so sind die auf S. 480 mitgeteilten Dampftemperaturen sicher keine Siedetemperaturen. Das Lacton ist außerordentlich leicht in Äther, Benzol und Aceton löslich, ziemlich leicht löst es sich in Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff. Es hat einen stechenden, an Essigsäureanhydrid erinnernden Geruch; bei Zimmertemperatur ist dieser nur bei scharfem Einatmen bemerkbar; dagegen riecht das Lacton beim Erwärmen auf 50^0—60^0 unerträglich stechend und reizt die Augen- und Nasenschleimhäute. Beim Aufbewahren des Lactons im Vakuumexsikkator über Natronkalk wurde der stechende Geruch zwar schwächer, doch verschwand er nicht vollkommen. Ob er von kleinen Mengen noch anhaftenden

[1]) Dies. Journ. [2] 81, 60 (1910.)

Essigsäureanhydrids herrührt, ist noch unsicher. Der Lactonring wird von Wasser sehr leicht unter Rückbildung von Benzoylalanin aufgespalten: Zu 2,2 g geschmolzenem, etwa 40° warmem Lacton werden 10 ccm 50° warmes Wasser gegossen. Die beiden Flüssigkeiten mischen sich nicht. Nach 1 Minute wird das Lacton salbenförmig, nach einer weiteren Minute erstarrt es zu einer weißen, festen Kristallmasse. Wenn diese mit einem Glasstabe zerstoßen wird, tritt noch der stechende Geruch des Lactons auf. Daher wird unter öfterem Zerdrücken der Kristallmasse noch 30 Minuten lang auf dem Wasserbade erhitzt; hierbei wird diese noch härter. Nach zwölfstündigem Stehen wird abfiltriert. Die feinen Kristallblättchen (Benzoylalanin; 2,2 g = 90% der Theorie) schmelzen bei 161°—162°, nach dem Umkristallisieren aus Wasser bei 162°—163°, übereinstimmend mit reinem Benzoylalanin und einer Mischprobe.

Läßt man eine ätherische Lactonlösung in feuchter Atmosphäre langsam eindunsten, so scheiden sich kleine Kriställchen von Benzoylalanin schon aus, noch bevor der Äther ganz verdunstet ist. Nach eintägigem Verweilen des Rückstandes in der feuchten Luft besteht derselbe aus fast reinem Benzoylalanin.

Anilid des Benzoylalanins,

$$CH_3.CH\begin{cases}NH.CO.C_6H_5\\CO.NH.C_6H_5\end{cases};\quad C_{16}H_{16}O_2N_2 = 268{,}2.$$

12,8 M-M. Benzoylalaninlacton (2,25 g) wird in 10 ccm natriumtrockenem Äther gelöst und mit 15 M-M. frisch destilliertem Anilin (1,40 g) versetzt. Der Äther gerät ins Sieden und scheidet einen schwach gelblich gefärbten Kristallbrei aus. Der Kolbeninhalt wird 30 Minuten lang im Wasserbade auf 100° erhitzt, filtriert und vom überschüssigen Anilin durch Waschen mit Äther befreit. Das rohe Anilid schmilzt bei 169°—170° zu einer klaren, hellbraunen Flüssigkeit; Ausbeute 3,17 g = 92% der Theorie. Das bei diesem Versuch gewonnene Anilid schmolz nach je einmaligem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol (1:1) und Benzol bei 175°—176° zu einer farblosen, klaren Flüssigkeit; Curtius und van der Linden, die das Benzoylalaninanilid aus Benzoylalaninazid und Anilin dargestellt haben,

geben dagegen als Schmelzp. 163°—165° an[1]). Als die Darstellung des Benzoylalanin-anilides aus dem Lacton zur Kontrollierung des Schmelzpunktes wiederholt wurde, gelang es trotz mehrmaligen, abwechselnden Umkristallisierens aus den von Curtius und van der Linden vorgeschlagenen Lösungsmitteln Benzol und verdünntem Alkohol (1:1) nicht, den oben angegebenen Schmelzpunkt zu erreichen, sondern das Anilid schmolz bereits bei 171°—172°[2]). Erst bei abwechselndem Umkristallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, und verdünntem Alkohol (1:1) wurde ein Präparat gewonnen, das bei 176—176,5° zu einer farblosen, klaren Flüssigkeit schmolz, die sich erst bei 290° unter Gasentwicklung schwach gelblich färbte.

1. 0,2817 g Substanz gaben 0,7383 g CO_2 und 0,1559 g H_2O.
2. 0,1575 g Substanz gaben 14,8 ccm N bei 20,1° und 751,0 mm.
3. 0,1526 g Substanz gaben 14,4 ccm N bei 20,8° und 753,4 mm.

	Berechnet für $C_{16}H_{16}O_2N_2$:	Gefunden: 1.	2.	3.	
C	71,59	71,48	—	—	%
H	6,01	6,19	—	—	„
N	10,47	—	10,56	10,61	„.

Das Benzoylalanin-anilid ist in Acetessigester außerordentlich leicht, in Xylol und Chloroform sehr leicht, in siedendem Toluol ziemlich leicht, in siedendem Tetrachlorkohlenstoff nicht allzu leicht löslich. In Schwefelkohlenstoff löst es sich nicht. Wie bereits Curtius und van der Linden angeben, ist es in Alkohol und Benzol leicht, in Wasser und Äther kaum löslich. 1 g reines Benzoylalanin-anilid löst sich in der Siedehitze in 32 ccm verdünntem Alkohol (1:1) oder 24 ccm Benzol oder 120 ccm Tetrachlorkohlenstoff. Aus Benzol scheiden sich weiße, kurze, dicke, balkenförmige, aus Tetrachlorkohlenstoff feinere und längere, zu Büscheln zusammengewachsene Nadeln aus. Aus verdünntem Alkohol kristallisierte das Anilid in meist dünnen, gelegentlich aber auch in derberen, glitzernden, farblosen Tafeln aus. Diese haben die Gestalt von Rhomben, die zum Teil regelmäßig ausgebildet sind, größtenteils jedoch gerade Abstumpfung ihrer beiden spitzen Winkel aufweisen.

---

[1]) Curtius und van der Linden, dies. Journ. [2] 70, 147 (1904).

[2]) Der Grund dieses Mißerfolges ist unbekannt. Möglicherweise war das Lacton durch Spuren von Essigsäureanhydrid verunreinigt.

Benzoylalaninanilid aus Benzoylalaninäthylester.

Da bei manchen Versuchen zur Darstellung des Benzoylalaninanilids aus dem Lacton nur schwierig der Schmelzpunkt 176°—176,5° zu erreichen war, so wurde das Anilid zur Kontrollierung seines Schmelzpunktes auch noch aus Benzoylalaninester[1]) dargestellt. 45 M-M. Benzoylalaninester (9,95 g) wurde mit 90 M-M. Anilin (8,39 g) im Ölbade am Rückflußkühler 9 Stunden lang zum Sieden erhitzt. Nach 3 Minuten entstand eine klare, gelbe Lösung, die im Verlaufe von 10 Minuten sich dunkelbraun färbte. Über Nacht schied sich eine schwach hellbraune Kristallmasse ab, die mit Äther verrieben und abfiltriert wurde. Das rohe Anilid hatte weiße Farbe mit einem nur schwachen Stich ins Bräunliche. Es schmolz bei 168° zu einer schwach bräunlichen, klaren Flüssigkeit. Ausbeute 6,56 g = 54,3% der Theorie. Auch dieses Anilid ergab, allerdings wieder erst nach abwechselndem Umkristallisieren aus Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und verdünntem Alkohol (1 : 1) den Schmelzp. 176°—176,5°.

Über Darstellung von Benzoylalaninanilid aus Benzoylalaninchlorid s. S. 492.

Benzoylalaninamid,

$$CH_3.CH\begin{cases}NH.CO.C_6H_5\\CO.NH_2\end{cases};\quad C_{10}H_{12}O_2N_2 = 192{,}2.$$

Das Benzoylalaninamid, welches von Karl Brenzinger durch Umsetzung von starkem wäßrigem Ammoniak mit Benzoylalaninäthylester erhalten wurde[2]), läßt sich aus dem Lacton und Ammoniakgas sehr leicht darstellen: 2 g Lacton wurde in 20 ccm natriumtrocknem Äther gelöst und in die ätherische Lösung unter Eiskühlung und sorgfältigem Feuchtigkeitsausschluß trocknes Ammoniakgas eingeleitet. Sofort schied sich ein feines weißes Kristallpulver aus. Nachdem die mit Ammoniak gesättigte Lösung gut verschlossen 12 Stunden lang bei Zimmertemperatur gestanden hatte, wurde abfiltriert. Ausbeute 2,02 g

[1]) Dargestellt im wesentlichen nach den Angaben von Karl Brenzinger, Zeitschr. f. physiol. Chem. **16**, 580 (1892), aus Benzoylalanin, Alkohol und Chlorwasserstoff.

[2]) K. Brenzinger, Zeitschr. f. physiol. Chem. **16**, 581 (1892).

= 92% der Theorie. Das rohe Amid schmolz bei 227° bis 227,5° zu einer farblosen, klaren Flüssigkeit. 2 g wurden aus 48 ccm verdünntem Alkohol (1:1) umkristallisiert. Es schieden sich schiefwinklige, langgestreckte, farblose, glitzernde rhombische Tafeln aus, deren spitzere Winkel gerade abgestumpft waren. In der Richtung ihrer Längsachse wird bei gekreuzten Nicols das Licht ausgelöscht. Auch das aus Benzoylalaninchlorid dargestellte Amid kristallisierte in rhombischen Tafeln (s. S. 492). Brenzinger gibt dagegen als Kristallform dicke, weiße Nadeln von verwittertem Aussehen an. Das umkristallisierte Amid schmolz ebenfalls bei 227°—227,5° (Brenzinger: 226°—227°).

0,1397 g Substanz gaben 18,4 ccm N bei 21,6° und 753,0 mm.

	Berechnet für $C_{10}H_{12}O_2N_2$:	Gefunden:
N	14,61	14,74 %.

Versuch zur Darstellung eines cyklischen Imids des Benzoylalanins durch Wasserabspaltung aus dem Benzoylalaninamid.

2,6 M.-M. Benzoylalaninamid (0,5 g) lösten sich in 5 ccm normaler Natronlauge erst nach 11 Minuten langem Erhitzen zum Sieden. Hierbei trat starke Ammoniakentwicklung auf. Aus der Lösung schieden sich nach schwachem Ansäuern mit Eisessig auch nach viertägigem Stehen keine Kristalle aus. Bei einem anderen Versuch wurde 1 g Amid mit 10 ccm ungefähr zweifach normaler Natronlauge versetzt. Nach etwa 6 Minuten langem Kochen entstand ebenfalls unter starker Ammoniakentwicklung eine ziemlich klare Lösung, welche abgekühlt, filtriert und mit Eisessig schwach angesäuert wurde. Da auch nach dreitägigem Stehen sich keine Kristalle ausschieden, so wurde die Lösung im Vakuum stark eingeengt. Hierbei schieden sich undeutlich ausgebildete Kristalle aus, welche nach dem Trocknen über Natronkalk bei 149°—151° und nach dem Umkristallisieren aus Wasser bei 159°—160° schmolzen und sich als Benzoylalanin (Schmelzp. 162°—163°) erwiesen. Das Benzoylalaninamid wird also durch Kochen mit Natronlauge unter Abspaltung von Ammoniak zu Benzoylalanin verseift. Das gesuchte cyklische Imid konnte nicht aufgefunden werden.

Benzoylalaninäthylester,

$$CH_3.CH\begin{cases}NH.CO.C_6H_5\\CO.OC_2H_5\end{cases};\quad C_{12}H_{15}O_3N = 221{,}2.$$

1,5 g Benzoylalaninlacton wurde in 20 ccm absolutem Alkohol gelöst und 10 Minuten lang auf dem Wasserbad am Rückflußkühler erhitzt. Nach 12stündigem Stehen wurde der größte Teil des Alkohols auf dem Dampfbade unter Atmosphärendruck abdestilliert und der zurückbleibende Syrup mit Wasser versetzt. Der als Öl ausgeschiedene Ester wurde ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Kaliumkarbonat getrocknet und der Äther abdestilliert. Es hinterblieb ein gelblicher Syrup, der beim Abkühlen und Reiben mit dem Glasstabe kristallinisch erstarrte. Ausbeute 1,54 g = 81 % der Theorie. Der rohe Ester (Schmelzp. 68°—70°) wurde aus 320 ccm Wasser umkristallisiert. Erst nach gutem Kühlen und Reiben mit dem Glasstabe schied er sich aus der Lösung wieder aus. Der umkristallisierte Ester schmolz bei 76°—77° zu einer farblosen, klaren Flüssigkeit, übereinstimmend mit Brenzingers Angabe (s. S. 485).

Benzoylalanylchlorid,

$$CH_3.CH\begin{cases}NH.CO.C_6H_5\\CO.Cl\end{cases};\quad C_{10}H_{10}O_2NCl = 211{,}6.$$

I. Darstellung aus Benzoylalaninlacton und trocknem Chlorwasserstoff.

In eine Lösung von 3 g Benzoylalaninlacton in 40 ccm natriumtrocknem Äther wurde unter Kühlung mit Eiswasser und unter sorgfältigem Ausschluß von Feuchtigkeit trockner Chlorwasserstoff eine Stunde lang eingeleitet. Sofort schied sich ein sehr feines, weißes Kristallpulver ab, welches möglichst schnell abgesaugt und über Chlorcalcium und gebranntem Kalk im Vakuumexsikkator getrocknet wurde. Hierbei wurden dieselben Vorsichtsmaßregeln gegen Feuchtigkeit getroffen wie bei der Darstellung des Benzoylalaninlactons (S. 480). Ausbeute: 3,33 g = 92 % der Theorie. Trotz mehrmals wiederholter Versuche gelang es niemals, die Kristallform des Chlorids

genau zu erkennen[1]), da es sich stets als ein sehr feines, weißes, voluminöses Kristallpulver abschied. Beim Draufleiten von trocknem Chlorwasserstoff auf geschmolzenes Lacton schieden sich jedoch in diesem deutlich erkennbare feine, strahlig zusammengewachsene Nadeln aus.

Beim Erhitzen des Chlorids im Kapillarröhrchen trat bei 125° lebhafte Gasentwicklung ein, ohne daß die Substanz sich färbte oder schmolz, sondern die durch die Gasentwicklung emporgerissene Substanz blieb als weißes Kristallpulver an den Innenwänden des Röhrchens sitzen. Bei weiterem Erhitzen hörte die Gasentwicklung bald auf, die Kristallmasse färbte sich allmählich gelb und gab bei 215° unter langsamer Gasentwicklung eine klare, rotbraune Schmelze.

Das Chlorid hat sehr große Neigung, mit Wasser Benzoylalanin zu regenerieren. Infolgedessen mußte bei der Cl-Bestimmung das frisch bereitete Präparat im geschlossenen Gefäß schnell abgewogen und nach dem Hineinschütten in ein Becherglas sofort mit Wasser versetzt werden. Die durch das Wasser entstandenen festen Kristallklumpen wurden mit einem Glasstab zerdrückt und in etwa 500 ccm Wasser nach Zusatz eines kleinen Überschusses an chlorfreier 0,1-fach normaler Kalilauge durch $1^1/_2$-stündiges Erhitzen auf dem Wasserbade in Lösung gebracht. Die klare Lösung wurde mit chlorfreier Salpetersäure angesäuert und in der Siedehitze mit überschüssiger Silbernitratlösung versetzt. Obgleich nach 15-stündigem Stehen keine Benzoylalaninkristalle im Chlorsilberniederschlag bemerkbar waren, wurde doch heiß filtriert.

1. 0,3706 g Substanz gaben 0,2899 g AgCl.
2. 0,3411 g Substanz gaben 0,1915 g AgCl.
3. 0,2903 g Substanz gaben 18,0 ccm N bei 22,0° und 744,9 mm.

	Berechnet für $C_{10}H_{10}O_2NCl$:	Gefunden: 1.	2.	3.	
Cl	16,76	16,01	13,88	—	%
N	6,64	—	—	6,88	„.

Da die zu den Chlorbestimmungen verwendeten Substanzmengen von einem und demselben Präparat stammten, so zeigt

[1]) Nach E. Fischer und J. Max, Ann. Chem. 369, 277 (1909) bildet Benzoylalanylchlorid feine, weiße Blättchen, die bei raschem Erwärmen bei 125° zu sintern beginnen und bei 130° unter Braunfärbung und Zersetzung vollständig schmelzen.

das Resultat der 1. Analyse deutlich, daß selbst die kurze Berührung mit der Luftfeuchtigkeit beim Abwägen das Chlorid schnell zersetzt. Infolgedessen riecht es an der Luft deutlich nach Salzsäure. Läßt man es an der freien Luft liegen, so wird es durch deren Feuchtigkeit so schnell zersetzt, daß ein darübergehaltenes, angefeuchtetes, blaues Lackmuspapier sich fast sofort rot färbt. Seine Zersetzlichkeit, die durch die feine Verteilung des Kristallpulvers noch begünstigt wird, ist so groß, daß es sich sogar beim Aufbewahren im Kaliexsikkator, wenn dieser etwa 6—8 mal ohne besondere Vorsicht geöffnet wird, in Benzoylalanin verwandelt; denn es gab jetzt bei 159° bis 160° eine wasserhelle, klare Schmelze ohne Gasentwicklung. Mit reinem Benzoylalanin vom Schmelzp. 162°—163° gemischt, schmolz es bei 161°—162°. Äußerlich hatte es sich hierbei nicht verändert. Wird das Chlorid mit Wasser übergossen, so fällt das voluminöse Pulver sofort stark zusammen und verwandelt sich in einen festen weißen Kristallkuchen, der beim Zerdrücken mit dem Glasstabe in dünne Kristallblättchen zerfällt; letztere schmelzen bei 162°—163°, dem Schmelzpunkt des reinen Benzoylalanins.

Benzoylalaninäthylester aus dem Chlorid.

3 g Benzoylalanylchlorid (aus dem Lacton und Chlorwasserstoff bereitet) wurde mit 10 ccm absolutem Alkohol versetzt. Hierbei war Temperaturerhöhung deutlich bemerkbar. Die Lösung wurde kurz aufgekocht und in der üblichen Weise verarbeitet (vergl. S. 487). Ausbeute 2,30 g = 73% der Theorie. Der Ester schmolz bei 69°—70°, aus Wasser umkristallisiert bei 76°—77°.

II. Darstellung von Benzoylalanylchlorid aus Benzoylalanin und Thionylchlorid.

Da sich das Benzoylalanylchlorid hinsichtlich seiner leichten Zersetzlichkeit und großen Reaktionsfähigkeit genau wie die von E. Fischer beschriebenen Aminosäurechloride[1]) verhält, so wurde versucht, die dort beschriebene Darstellung der Chloride aus den zugehörigen Säuren mittels Thionylchlorid auch

[1]) E. Fischer, Ber. 39, 544 (1906).

beim Benzoylalanin anzuwenden, umsomehr, als Benzoyl-α-aminoisobuttersäure mit Thionylchlorid sehr glatt reagiert.[1]) Dies machte anfangs Schwierigkeiten; denn bei Anwendung eines größeren Überschusses an Thionylchlorid entstand zwar bereits bei Zimmertemperatur unter lebhafter Chlorwasserstoffentwicklung recht leicht klare Lösung, offenbar unter Bildung des Chlorids; dieses wurde aber von dem überschüssigen Thionylchlorid wahrscheinlich unter Zersetzung weiter angegriffen, denn es gelang dann nie, das Chlorid zum Kristallisieren zu bringen. Andrerseits bildete sich aber bei Anwendung eines nur geringen Überschusses an Thionylchlorid bei Zimmertemperatur durchaus keine klare Lösung; und wenn versucht wurde, durch Erwärmen die Reaktion zu Ende zu führen, entstand eine Masse, aus der kein kristallisiertes Chlorid gewonnen werden konnte. Obgleich die Reaktion ähnlich wie bei den von E. Fischer untersuchten Acylaminosäuren keineswegs glatt verläuft, ließ sich unter folgenden Versuchsbedingungen das Chlorid als allerdings nicht ganz reines Produkt aus Benzoylalanin und Thionylchlorid darstellen:

20 M-M. Benzoylalanin (3,86 g) wurde in einem Erlenmeyerkolben mit 30 M-M. Thionylchlorid (3,57 g) versetzt; zum Schutz gegen Luftfeuchtigkeit wurde der Kolben durch ein Chlorcalciumrohr verschlossen. Es begann sofort unter lebhafter Chlorwasserstoffentwicklung Auflösung, welche durch Eintauchen des Kolbens in 30° warmes Wasser und Hin- und Herneigen beschleunigt wurde. Größere Klumpen, die sich fast stets bildeten, wurden mit dem Glasstabe zerdrückt. Auf diese Weise ließ sich in 4—6 Minuten eine klare, tiefgelbe Lösung erzielen. Unter Kühlung mit Eiswasser wurde die Masse mit dem Glasstab kräftig gerieben, da das Chlorid ohne dieses Hilfsmittel fast nie auskristallisierte. Nach weiteren 4—6 Minuten erstarrte dann die Lösung zu einem gelben, festen Kristallkuchen, der stark nach Chlorwasserstoff und namentlich nach schwefliger Säure roch. Er wurde möglichst schnell zerdrückt und im Exsikkator über Natronkalk von überschüssigem Thionylchlorid, Chlorwasserstoff und Schwefeldioxyd befreit. Die Ausbeute entspricht ungefähr der Berechnung. Für jede der

[1]) Dies. Journ. [2] 81, 68 (1910).

folgenden Analysen diente Material von verschiedenen Versuchen.

1. 0,1566 g Substanz gaben 8,19 ccm N bei 20,7° und 752,7 mm.
2. 0,2849 g Substanz gaben 0,1856 g AgCl.
3. 0,3357 g Substanz gaben 0,2290 g AgCl.

	Berechnet für $C_{10}H_{10}O_2NCl$:	Gefunden: 1.	2.	3.
Cl	16,76	—	16,11	16,87 %
N	6,64	5,88	—	— „ .

Die Chlorbestimmung wurde in derselben Weise ausgeführt wie bei dem aus dem Lacton dargestellten Chlorid (s. S. 488).

Das auf diesem Wege bereitete Benzoylalanylchlorid kristallisiert in kurzen, kleinen, gelblich gefärbten Nädelchen. Bei den meisten Substanzproben war die Kristallform jedoch sehr undeutlich ausgebildet. Im Kapillarröhrchen erhitzt, färbte sich das Chlorid bei etwa 100° rotgelb, zwischen 110° und 120° bildete sich unter lebhafter Gasentwicklung ein rotbrauner, dicker Sirup, der sich bei stärkerem Erhitzen unter weiterer Gasentwicklung immer dunkler färbte, ohne daß eine klare Schmelze entstand. Der Schmelzpunkt weicht also von dem des aus dem Lacton oder aus der Säure mit Phosphorpentachlorid dargestellten Chlorids ab (s. S. 488).

Das mittels Thionylchlorid bereitete Benzoylalanylchlorid wurde in derselben Weise, wie das aus dem Lacton gewonnene in den Äthylester übergeführt und in Benzoylalanin zurückverwandelt, und zwar mit demselben Erfolge wie dort. Ferner wurde das mittelst Thionylchlorid bereitete Benzoylalanylchlorid außerdem noch in Benzoylalaninamid und Benzoylalaninanilid übergeführt.

Benzoylalaninamid aus dem Chlorid.

Das aus 20 M-M. Benzoylalanin und 30 M-M. Thionylchlorid gewonnene Chlorid wurde fein pulverisiert und in 50 ccm natriumtrockenen, bei 0° mit Ammoniak gesättigten Äther eingetragen. Unter kräftigem Schütteln und Kühlen mit Eiswasser wurde 10 Minuten lang weiterhin Ammoniak eingeleitet. Nachdem die größeren Kristallklumpen mit dem Glasstabe zerdrückt waren, wurde das Reaktionsgemisch eine

Stunde lang auf der Schüttelmaschine mit einigen Glasperlen, welche die Kristallklümpchen zerkleinern sollten, geschüttelt. Nach 12-stündigem Stehen in fest verschlossener Flasche wurde der gelb gefärbte Äther abfiltriert und der gelbe Rückstand zur Entfernung des entstandenen Chlorammoniums mit Wasser ausgewaschen. Ausbeute 2,80 g = 72,9% der Theorie, wenn man quantitative Chloridbildung annimmt. Das rohe Amid schmolz bei 208° zu einer klaren, gelbbraunen Flüssigkeit. Nach einmaligem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol (1:1) war es immer noch gelblich gefärbt (Schmelzp. 225°). Deshalb wurde es nochmals aus verdünntem Alkohol (Tierkohle) umkristallisiert und so in wohlausgebildeten dünnen, farblosen, glitzernden Tafeln von rhombenförmigem Aussehen erhalten. Diese schmolzen bei 227°—227,5° zu einer farblosen, klaren Flüssigkeit.

Benzoylalaninanilid aus dem Chlorid.

Das aus 20 M-M. Benzoylalanin und 30 M-M. Thionylchlorid gewonnene Benzoylalanylchlorid wurde mit 50 M-M. frisch destilliertem Anilin (4,66 g), das in 10 ccm natriumtrocknem Äther gelöst war, versetzt.

Die Reaktion trat sofort unter lebhafter Wärmeentwicklung ein, so daß der Äther zu sieden begann. Das gelbgefärbte Reaktionsprodukt, das infolge des überschüssigen Anilins etwas salbenförmig war, wurde in einer Reibschale zerdrückt, bis keine Klumpen mehr vorhanden waren. Darauf wurde durch Verreiben mit ungefähr dreifach normaler Salzsäure und nachfolgendem Waschen mit Wasser das Anilin und das salzsaure Anilin entfernt. Die Ausbeute an rohem, schwach gelblich gefärbten Anilid betrug 4,08 g = 76% der Theorie. Es schmolz im Kapillarröhrchen bei 168°—169° zu einer klaren, braunen Flüssigkeit. Nach abwechselndem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol (1:1), Tetrachlorkohlenstoff und Benzol wurde völlig weißes Anilid erhalten, das bei 176°—176,5° zu einer klaren, farblosen Flüssigkeit schmolz.

Benzoylalanylglycin; $C_{12}H_{14}O_4N_2 = 250{,}2$.

$C_6H_5.CO—NH.CH(CH_3).CO—NH.CH_2.COOH$.

30 M-M. pulverisiertes Glykokoll (2,25 g) wurde in 15 ccm Wasser gelöst und 20 M-M. Benzoylalaninlacton (3,5 g) in

kleinen Portionen zugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde durch allmählichen Zusatz von 40 M-M. Natriumhydroxyd (1,6 g), gelöst in wenig Wasser, stets schwach alkalisch gehalten. Die Auflösung des Lactons wurde durch kräftiges Schütteln und Erwärmen auf 40°—50° beschleunigt. Trotz halbstündigen Schüttelns entstand keine völlig klare Lösung. Der ungelöste Rückstand — etwa 0,5—0,8 g — färbte sich bei 180° rotbraun und schmolz bei 190° unter Zersetzung. Beim Glühen auf dem Platinspatel hinterließ er keinen Rückstand; die wäßrige Lösung reagierte neutral. Der Rückstand war also kein Natriumsalz und wahrscheinlich auch keine Säure. Die von diesem Rückstand abfiltrierte Lösung wurde unter guter Kühlung mit 4,5 ccm zehnfach normaler Salzsäure versetzt. Sie trübte sich sofort, nach 2 Minuten begann Ausscheidung von Kristallen, nach 4 Minuten war die Lösung zu einem weißen Kristallbrei erstarrt. Nach $1^1/_2$ stündigem Stehen in Eiswasser wurde abfiltriert und der Niederschlag mit möglichst wenig eiskaltem Wasser gewaschen. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 4,27 g = 85% der Theorie. 3,0 g wurden nach den Angaben von Curtius und van der Linden, die dieses Benzoyldipeptid aus Benzoylalaninazid und Glykokoll darstellten[1]), aus Wasser, dem etwas Alkohol zugefügt war, umkristallisiert. In diesem Zustand schmolz das Benzoyldipeptid bei 166° zu einer trüben Flüssigkeit; bei sehr langsamem Erhitzen auf höhere Temperatur entstand bei 174° eine klare, farblose Flüssigkeit, in der die darin suspendierten Gasbläschen nur langsam emporstiegen (vergl. Benzoylalanylalanin, S. 495). Nun wurde eine Probe des Benzoylalanylglykokolls noch aus Xylol umkristallisiert; 0,3 g brauchten ungefähr 80 ccm Xylol. Das in feinen Nadeln auskristallisierte Benzoyldipeptid behielt jedoch seinen unscharfen Schmelzpunkt. Es begann bei 152° zu sintern, zog sich gegen 166° stark zusammen und gab bei 174° eine beinahe klare, farblose Schmelze, in der zunächst Gasblasen eingeschlossen waren. Bei weiterem Erhitzen färbte sie sich bei etwa 210° intensiv gelb und bei 230° unter Gasentwicklung rotbraun. Curtius und van der Linden geben als Schmelzp. 166° an. Benzoylalanylglycin

[1]) Curtius und van der Linden, dies. Journ. [2] 70, 152 (1904).

ist in Essigester leicht, in Aceton ziemlich leicht, in Xylol recht schwer, in Benzol und Toluol nur in Spuren löslich. In Tetrachlorkohlenstoff und Ligroin löst es sich nicht. Daß es in Alkohol und heißem Wasser leicht löslich ist, geben bereits Curtius und van der Linden an. Aceton erwies sich zum Umkristallisieren als ungeeignet, da das Benzoyldipeptid keine Neigung zeigte, aus der Lösung wieder auszukristallisieren.

0,2937 g Substanz gaben 29,5 ccm N bei 17,0° und 740,8 mm.

0,4432 g Substanz verbrauchten 17,86 ccm 0,1-fach normale Natronlauge; Indikator: Phenolphtaleïn.

	Berechnet für $C_{12}H_{14}O_4N_2$:	Gefunden:
N	11,22	11,30 %.
Mol.-Gew.:	250,2	248,1.

Benzoylalanylalanin,

$C_6H_5.CO—NH.\overset{*}{C}H(CH_3).CO—NH.\overset{*}{C}H(CH_3).CO_2H$ [1]);
$C_{13}H_{16}O_4N_2 = 264{,}2.$

In eine Lösung von 5,08 g racemischem Alanin (57 M-M., d. i. 50% mehr, als die Theorie fordert) in 30 ccm Wasser wurden 6,63 g Benzoylalaninlacton (38 M-M.) allmählich eingetragen. Durch Zusatz von Kalilauge wurde die Lösung dauernd möglichst schwach alkalisch gehalten; hierzu wurde insgesamt 7,6 ccm 10-fach normale Kalilauge (76 M-M. KOH) verbraucht. Zur Beschleunigung der Kuppelung wurde die Lösung auf etwa 40°—50° erwärmt und kräftig geschüttelt. Das Lacton löste sich schnell und klar auf. Die Lösung wurde nach 15 Minuten langem Stehen unter guter Kühlung und Umschütteln mit 8,5 ccm 10-fach normaler Salzsäure (85 M-M. HCl) angesäuert. Es schieden sich große, weiße, zunächst schmierige Klumpen aus, die nach 5 Minuten kristallinisch erstarrten. Nach etwa einstündigem Stehen wurden diese in einer Reibschale zerdrückt, scharf abgesaugt und mit wenig eiskaltem Wasser gewaschen. Die Ausbeute betrug 8,71 g = 86,8% der Theorie. Das rohe, rein weiße Benzoylalanylalanin schmolz bei 159° zu einer offenbar zähen Flüssigkeit,

---

[1]) $\overset{*}{C}$ bedeutet ein asymmetrisches Kohlenstoffatom.

in welcher die zunächst darin suspendierten Luftbläschen nur langsam emporstiegen. Bei 164° klärte sich die Schmelze völlig. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Wasser — 1 g brauchte etwa 4 ccm — ergab sich ein konstanter, aber immer noch unscharfer Schmelzpunkt. Das Benzoylalanylalanin schmolz bei 168°—169° zu einer trüben Schmelze; erst nach etwa 1—2 Minuten langem Erhitzen auf diese Temperatur entstand eine klare, farblose, zähe Flüssigkeit, in der die darin suspendierten Luftbläschen nur langsam emporstiegen. Fast alle von uns dargestellten benzoylierten Dipeptide zeigen die oben erwähnten etwas unscharfen Schmelzerscheinungen. Bei weiterem Erhitzen der Schmelze des Benzoylalanylalanins begann bei 215°—220° schwache Gasentwicklung, die bei 235° lebhaft wurde, ohne daß die Schmelze sich erheblich färbte.

Während das aus dem Lacton dargestellte Benzoylalanylalanin bei 168°—169° schmolz, geben Curtius und van der Linden, welche dieses Benzoyldipeptid aus Benzoylalaninazid und Alanin darstellten, den Schmelzpunkt 170°—171° an.[1]) Diese Abweichung der beiden Schmelzpunkte und die oben erwähnte Unschärfe desselben hat vielleicht ihren Grund darin, daß das Benzoylalanylalanin zwei verschiedenartig asymmetrische Kohlenstoffatome enthält, und daß daher ein Gemisch von zwei racemischen Benzoyldipeptiden vorliegt.[2]) Es sind theoretisch nämlich die vier optisch aktiven Formen möglich:

1. d-Benzoylalanyl-d-alanin,
2. l-Benzoylalanyl-l-alanin,
3. d-Benzoylalanyl-l-alanin,
4. l-Benzoylalanyl-d-alanin.

1 + 2 und 3 + 4 bilden also paarweise racemische Verbindungen. Von dem je nach den Reaktionsbedingungen variabeln Mengenverhältnis der beiden Racemkörper im Endprodukt wird natürlich dessen Schmelzpunkt abhängen.

Kristallform und Löslichkeit des aus dem Lacton erhaltenen Benzoylalanylalanins stimmten mit den Angaben von Curtius und van der Linden überein.

---

[1]) Curtius u. van der Linden, dies. Journ. [2] **70**, 148 (1904).

[2]) Vergl. E. Fischer, Ber. **39**, 570 (1906): Konfiguration der Polypeptide.

0,2834 g Substanz gaben 27,1 ccm N bei 20,5° und 755,6 mm.
0,5223 g Substanz verbrauchten 19,86 ccm 0,1-normaler Natronlauge. (Indikator Phenolphtaleïn).

	Berechnet für $C_{13}H_{16}O_4N_2$:	Gefunden:
N	10,63	10,79 %.
Mol.-Gew.:	264,2	263,0.

Versuche zur Darstellung des Lactons des Benzoylalanylalanins.

Benzoylalanylalanin wurde mit überschüssigem Essigsäureanhydrid in demselben Apparate und in derselben Weise behandelt wie das Benzyolalanin (s. S. 478). 20 Minuten nach Versuchsbeginn war bei 100° eine klare, hellgelbe Lösung entstanden, die dann noch 10 Minuten lang auf dem Wasserbad erwärmt wurde. Dann wurde bei einem Druck von 0,3—0,5 mm fraktioniert destilliert. Das gesuchte Lacton konnte nicht aufgefunden werden. Bei einer Badtemperatur von 120°—140° und etwa 0,2 mm Druck ging eine nur sehr geringe Menge eines farblosen, dünnflüssigen Öles über (Dampftemperatur etwa 120°). Bei einer Badtemperatur von 200° begann der Kolbeninhalt sich zu zersetzen (rotbrauner Syrup, der beim Erkalten zu einem amorphen Glas erstarrte). Das in Äther unlösliche Destillat lieferte beim Erwärmen mit Alkohol eine schmierige, schwach gelbliche Substanz, aus der nichts Kristallinisches (Ester des Benzyolalanylalanins) isoliert werden konnte. Ebenso ergebnislos verlief folgender Versuch: Benzoylalanylalanin wurde bei 100° in überschüssigem Essigsäureanhydrid gelöst, dann wurde durch einstündiges Erwärmen auf 100° bei 11 mm Druck alles Flüchtige entfernt und der Rückstand untersucht (gelber, zäher Syrup, der im Natronkalk-Exsikkator zu einem gelbbraunen, in Äther unlöslichen Glase erstarrte). Aber auch dieses Produkt lieferte weder mit Alkohol den Ester, noch mit Anilin das Anilid des Benzoylalanylalanins.

Es ist also nicht möglich, auf diesem Wege zu dem gesuchten Lacton des Benzoylalanylalanins zu gelangen. Dies ist insofern bemerkenswert, als die Darstellung des Lactons der Benzoylalanylaminoisobuttersäure nach genau derselben Methode gar keine Schwierigkeiten bereitet (s. S. 499).

Benzoyl-alanyl-α-aminoisobuttersäure,
$C_6H_5.CO—NH.CH(CH_3).CO—NH.C(CH_3)_2.CO_2H$;
$C_{14}H_{18}O_4N_2 = 278{,}2$.

In eine 40°—50° warme Lösung von 50 M-M. α-Aminoisobuttersäure[1]) (5,16 g) und 62,5 M-M. Natriumhydroxyd (2,5 g) in 35—40 ccm Wasser wurde unter gutem Schütteln 40 M-M. Benzoylalaninlacton (7,0 g) eingetragen. Das Lacton löste sich ziemlich klar auf; bald aber trübte sich die Lösung infolge Abscheidung beträchtlicher Mengen (1,4 g) einer körnigen, weißen Substanz[2]).

Die von diesem Niederschlag abfiltrierte alkalische Benzoyldipeptidlösung wurde unter guter Kühlung tropfenweise mit 6,9 ccm zehnfach normaler Salzsäure (69,0 M-M. HCl) angesäuert. Es schieden sich schmierige weiße Klumpen aus, die erst nach zweitägigem Stehen in der sauren Lösung völlig hart wurden. Sie wurden zerdrückt, abfiltriert und mit kaltem Wasser gewaschen. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 5,5 g = 50% der Theorie. Dieses Rohprodukt wurde bei 163° weich und gab bei 180° eine trübe, bei 186° eine klare, farblose Schmelze, in welcher die darin suspendierten Gasbläschen nur langsam emporstiegen (s. Benzoylalanylalanin S. 495). 5,2 g des Rohproduktes wurden aus 112 ccm siedendem Wasser umkristallisiert. Beim Erkalten der heißgesättigten Lösung schieden sich dünne, farblose Blättchen aus, welche unregelmäßige Begrenzungen zeigten und vielfach verwachsen waren. Sie gaben bei 187°—188° eine klare, farblose Schmelze; bei 230° trat Gasentwicklung ein.

0,5170 g Substanz verbrauchten 20,32 ccm 0,1-fach normaler Natronlauge. Indikator: Phenolphtaleïn.

---

[1]) Nach Zelinsky und Stadnikoff aus Aceton, Cyankalium und Salmiak bereitet; Ber. 39, 1726 (1906).

[2]) Dieses Nebenprodukt ist bisher noch nicht genauer untersucht. Im rohen Zustand schmilzt es bei 217°—218° zu einer klaren, farblosen Flüssigkeit; nach dem Umkristallisieren aus 94-prozent. Alkohol (40 ccm auf 1 g) schmolz die Substanz (feine, weiße Nadeln) bei 235°—236° zu einer farblosen Flüssigkeit mit schwacher Gasentwicklung, die bei 240° sehr lebhaft wurde. Fast unlöslich in Wasser und 6-fach normaler Natronlauge; beim längeren Kochen mit stark verdünnter Natronlauge langsam löslich; beim Ansäuern dieser alkalischen Lösung scheiden sich langsam strahlig zusammengewachsene Nadeln wieder aus.

	Berechnet für $C_{14}H_{18}O_4N_2$:	Gefunden:
Mol.-Gew.:	278,2	255,0.

Die Titration zeigt, daß das Benzoyldipeptid trotz des Umkristallisierens noch stark verunreinigt war (offenbar durch Benzoylalanin). Da Benzoylalanin durch Umkristallisieren aus Wasser nur schwierig entfernt werden kann, so wurde das Benzoyldipeptid mit Wasser fraktioniert ausgekocht. Benzoylalanin ist in heißem Wasser leichter löslich als das vorliegende Benzoyldipeptid: 1 g Benzoylalanin braucht zur Lösung etwa 7 ccm, Benzoylalanylaminoisobuttersäure 22 ccm heißes Wasser. Es wurden daher 4,35 g fein pulverisiertes Benzoyldipeptid dreimal mit je 15 ccm Wasser, die zur Lösung von je 2,15 g Benzoylalanin ausreichten, ausgekocht und heiß filtriert. Aus dem ersten wäßrigen Auszug kristallisierte unreines Benzoylalanin aus (unregelmäßig begrenzte Tafeln und kurze, derbe Nadeln, die bei 153°—154° eine farblose, klare Schmelze gaben; Mischschmelzpunkt mit reinem Benzoylalanin: 156°—157°). Aus dem dritten wäßrigen Auszug kristallisierten farblose Blättchen aus, die bei 194°—195° zu einer klaren, farblosen Flüssigkeit schmolzen, also bereits aus recht reiner Benzoylalanylaminoisobuttersäure bestanden. Bei diesem Auskochen mit Wasser blieb ein Rückstand von 2,93 g ungelöst, der aus 70 ccm Wasser umkristallisiert wurde. Das Benzoyldipeptid kristallisierte ebenso wie das Benzoylaminoisobutyrylglycin[1]) nur sehr langsam wieder aus, und zwar in Form von farblosen dünnen Täfelchen, welche keinen charakteristischen Umriß zeigten.

Die so erhaltene reine Benzoylalanylaminoisobuttersäure wurde beim Erhitzen im Kapillarröhrchen bei 186° weich und schmolz bei 199°—199,5° zu einer farblosen, klaren Flüssigkeit, in welcher die darin suspendierten Gasbläschen nur langsam emporstiegen (s. Benzoylalanylalanin S. 495). Bei 230° trat Gasentwicklung ein, ohne daß die Schmelze sich färbte.

0,3210 g Substanz gaben 0,7092 g CO_2 und 0,1923 g H_2O.

0,3204 g Substanz gaben 29,7 ccm N bei 22,0° und 736,4 mm.

0,5531 g Substanz verbrauchten 19,97 ccm 0,1-fach normaler Natronlauge. Indikator: Phenolphtaleïn.

---

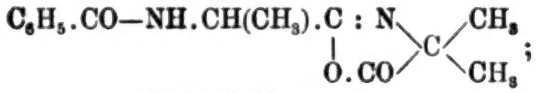
[1]) Dies. Journ. [2] 81, 71 (1910).

	Berechnet für $C_{14}H_{16}O_4N_2$:	Gefunden:
C	60,39	60,25 %
H	6,52	6,70 „
N	10,07	10,12 „
Mol.-Gew.:	278,2	277,0.

In Alkohol löst sich die Benzoylalanylaminoisobuttersäure sehr leicht, in Äther gar nicht oder sehr schwer; betreffs Löslichkeit in Wasser s. o.

Ein Versuch, α-Aminoisobuttersäure mit dem Lacton des Benzoylalanins durch Zusammenschmelzen im Ölbad (2 Stunden, 130°—140°) zu verkuppeln, führte zu keinem brauchbaren Resultat.

Lacton der Benzoyl-alanyl-α-aminoisobuttersäure,



$C_{14}H_{16}O_3N_2 = 260,2.$

5,4 M-M. pulverisierte, reine Benzoylalanylaminoisobuttersäure (1,5 g) wurde im Säbelkolben (s. S. 478) mit 10,8 M-M. Essigsäureanhydrid (1,10 g) auf dem Wasserbade erhitzt. Nach 7 Minuten langem Erwärmen auf 100° war alles klar gelöst. Bei 0,2—0,5 mm Druck wurde das Gemisch von Eisessig und Essigsäureanhydrid auf dieselbe Weise wie bei der Darstellung des Benzoylalaninlactons (s. S. 479) entfernt. Es hinterblieb ein farbloser, zähflüssiger Sirup, der unter einem Druck von etwa 0,2 mm bei einer Badtemperatur von 140°—160° und einer Dampftemperatur von 138° als farbloses, dickflüssiges Öl überdestillierte. In den äußeren Schichten erstarrte es sehr schnell zu strahlig angeordneten, farblosen, langen Balken; in dickeren Schichten dagegen bildete es einen äußerst zähflüssigen Sirup, der trotz Reibens mit dem Glasstabe nur langsam kristallisierte. Die Lactonbildung verläuft anscheinend quantitativ, da im Kolben kein Rückstand verbleibt.

0,2582 g Substanz gaben 0,6111 g CO_2 und 0,1443 g H_2O.
0,2731 g Substanz gaben 26,5 ccm N bei 20,2° und 743,5 mm.

	Berechnet für $C_{14}H_{16}O_3N_2$:	Gefunden:
C	64,57	64,55 %
H	6,20	6,25 „
N	10,79	10,79 „.

Das Lacton ist in Äther ziemlich leicht löslich, jedoch bei weitem nicht so spielend leicht, wie das Benzoylalaninlacton. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung schied es sich wieder in gut ausgebildeten Balken ab, die zum Teil strahlig verwachsen waren. In Natronlauge löste sich das Lacton ohne Fluoreszenzerscheinung auf. Das Lacton wurde bei 90° weich und schmolz bei 116°—117° zu einer farblosen, klaren Flüssigkeit; bei 193° begann schwache Gasentwicklung, ohne daß die Substanz sich färbte. Auch beim Erhitzen bis auf 250° war keine Färbung zu bemerken. Das Lacton zeigte nur im heißen Zustand und bei tiefem Einatmen der Dämpfe stechenden und zum Niesen reizenden Geruch.

Amid der Benzoyl-alanyl-α-aminoisobuttersäure,
$C_6H_5.CO—NH.CH(CH_3).CO—NH.C(CH_3)_2.CO.NH_2$;
$C_{14}H_{19}O_3N_3 = 277{,}3$.

In eine Lösung von 0,3 g pulverisiertem Benzoylalanyl-aminoisobuttersäurelacton in natriumtrockenem Äther wurde unter Kühlung mit Eiswasser und unter Ausschluß von Feuchtigkeit 45 Minuten lang trockenes Ammoniakgas eingeleitet. Aus der ätherischen Lösung fiel sofort ein weißer, flockiger Niederschlag aus, der sich bald als feines, kristallines Pulver absetzte und leicht abfiltriert werden konnte. Ausbeute: 0,3 g = 94% der Theorie.

0,2042 g Substanz gaben 26,7 ccm N bei 10,3° und 736,5 mm.

	Berechnet für $C_{14}H_{19}O_3N_3$:	Gefunden:
N	15,19	15,08 %.

Das Amid wurde bei 200° weich; bei 209° schmolz es zu einer klaren, farblosen Flüssigkeit; bei 255° begann schwache Gasentwicklung, ohne daß die Schmelze sich färbte. In Alkohol und in Wasser ist das Amid in der Wärme leicht löslich. Aus beiden Lösungsmitteln kristallisiert es nur langsam wieder aus, und zwar in sehr feinen, farblosen, büschelig zu Kugeln verwachsenen Nadeln. Durch das Umkristallisieren änderte sich der Schmelzpunkt des Amids nicht.

100. Über die Einwirkung von Alkalien auf aromatische Säurehydrazide;

von

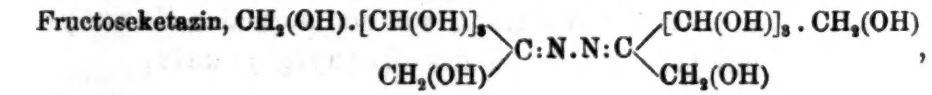
Theodor Curtius und **Heinrich Melsbach.**[1])

Auf Veranlassung von Curtius[2]) hat vor längerer Zeit Davidis[3]) die Einwirkung von Hydrazinhydrat und von Säurehydraziden auf Zuckerarten näher untersucht: mit Hydrazinhydrat wurden dem Benzaldazin analog zusammengesetzte Aldazine bzw. Ketazine erhalten, z. B.:

Arabinosealdazin,

$$CH_2(OH).[CH(OH)]_3.CH:N.N:CH.[CH(OH)]_3.CH_2(OH),$$

Fructoseketazin,



während Benzhydrazid mit Aldosen unter Vereinigung von einem Mol. Zucker mit einem Mol. Säurehydrazid Benzhydrazone lieferte z. B.:

Glucosebenzhydrazid, $CH_2(OH).[CH(OH)]_4.CH:N.NH.CO.C_6H_5$.

Derartige, den Phenylhydrazonen der Zuckerarten analoge Benzhydrazone waren inzwischen auch von Radenhausen[4]) und von Wolff[5]) beschrieben worden.

Als aber Davidis[6]) Benzhydrazid bei Gegenwart von verdünntem Alkali unter Erwärmen auf dem Wasserbad auf Aldosen einwirken ließ, gelangte er zu einer anderen Reihe von Verbindungen, den Benzosazonen, die nach seiner Annahme auf ein Mol. Zucker vier Mol. Säurehydrazid enthalten, z. B.:

---

[1]) Vgl. Heinrich Melsbach, „Über die Einwirkung von Alkalien auf aromatische Säurehydrazide." Inaug.-Diss. Heidelberg 1901. Druck von J. Hörning.

[2]) Dies. Journ. [2] **50**, 283 (1894).

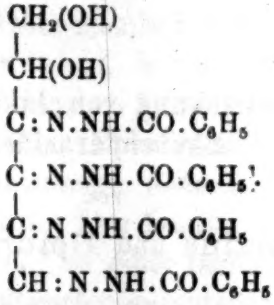
[3]) Ber. **29**, 2308 (1896).

[4]) Zeitschr. des Vereins f. d. Rübenzuckerindustrie **44**, 768 (1894).

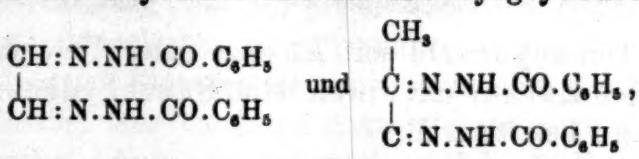
[5]) Ber. **28**, 160 (1895). Vergl. dazu Curtius, ebenda, S. 522.

[6]) A. a. O.

Glucosebenzosazon,



Die Bildung derartiger Produkte würde eine sehr weitgehende Oxydation des Zuckermoleküls voraussetzen und mit der bekannten Entstehung der entsprechenden Phenylosazone in einem gewissen Widerspruch stehen. In der Tat gelang es Pinkus[1]) bei einer auf Veranlassung von Emil Fischer unternommenen Wiederholung der Versuche von Davidis zu zeigen, daß das obige vermeintliche Glucosebenzosazon nicht existiert, sondern ein Gemisch von den normalen Benzoylosazonen des Glyoxals und des Methylglyoxals,



darstellt, indem Glucose in der heißen alkalischen Lösung zunächst in Glyoxal und Methylglyoxal zerfällt.

Anschließend an diese Versuche beobachtete Curtius[2]), daß, bei Einwirkung von verdünntem Alkali auf Glucose und Benzhydrazid in wäßriger Lösung bei Zimmertemperatur, keine Osazone entstehen, sondern, daß sich ein an Stickstoff ärmerer Körper bildet, das Kondensationsprodukt von Benzhydrazid mit Benzaldehyd, das Benzalbenzhydrazid,

$$C_6H_5.CO.NH.N{:}CH.C_6H_5.$$

Herr Dr. Rissom stellte im Heidelberger Institut weiter fest, daß die Umwandlung des Hydrazids in die Benzalverbindung nicht nur beim Benzhydrazid stattfindet, sondern daß die Reaktion auch bei anderen aromatischen Säurehydraziden vor sich geht; diese letzteren, überhaupt noch nicht beschriebenen Versuche sind, mit einem entsprechenden Vermerk versehen, in die nachfolgende Abhandlung gleichfalls mit auf-

[1]) Ber. **31**, 31 (1898).
[2]) Ber. **33**, 2559 (1900).

genommen. Für die wertvolle Vervollständigung, die unsere Beobachtungen hierdurch erfahren haben, sprechen wir hiermit auch an dieser Stelle Herrn Dr. Rissom unseren besten Dank aus.

Mit der Umwandlung aromatischer Säurehydrazide in ihre Benzalverbindungen war ein neuer Weg gefunden, um zu aromatischen Aldehyden zu gelangen. Diese Entstehung von Aldehyden aus primären Säurehydraziden ähnelt in gewisser Beziehung ihrer Darstellung aus anderen Säurederivaten, wie den Säureanhydriden oder Chloriden, durch Reduktion, doch ist der Reaktionsmechanismus offenbar ein viel komplizierterer. Jedenfalls ist die Reaktion von großem Interesse für die Kenntnis der Säurehydrazide im allgemeinen, und sie wird vielleicht gute Dienste leisten zur Gewinnung solcher Aldehyde, die auf andere Weise nicht zugänglich sind.

Im Mai 1899 begannen wir damit, den Prozeß an einem Falle, nämlich beim Benzhydrazid, bis in alle Einzelheiten zu studieren; die dabei erhaltenen Resultate sind im I. Teil der nachfolgenden Arbeit beschrieben.

Wir arbeiteten zunächst in wäßriger Lösung und bei Anwesenheit sehr kleiner Mengen von Ätznatron; wir beobachteten dabei den Einfluß von Glucose, und zwar geringer und größerer Mengen, und stellten ferner den Verlauf des ca. 3 Monate währenden Prozesses in kürzeren Zeitabschnitten fest. Dasselbe geschah bei höherer Temperatur (40° und 70°)

Hierauf untersuchten wir die Einwirkung größerer Mengen Ätznatron bei Zimmertemperatur; wir prüften ferner die Wirkung anderer Alkalien (Ammoniak und Hydrazinhydrat).

Zum Schluß variierten wir das Lösungsmittel, indem wir, an Stelle des Wassers, Alkohol anwandten.

Im II. Teil der Arbeit ist das Verhalten anderer aromatischer Säurehydrazide beschrieben.

Es wurden untersucht: o-, m- und p-Nitrobenzhydrazid, p-Brombenzhydrazid, m-Chlorbenzhydrazid, p-Tolylhydrazid, o-Amidobenzhydrazid, o-Oxybenzhydrazid und p-Methoxybenzhydrazid.

I. Teil.

Verhalten des Benzhydrazids.

Die im folgenden wiedergegebenen Versuche wurden folgendermaßen angestellt:

Eine genau gewogene Menge Benzhydrazid[1]) wurde in einem abgemessenen Volumen des Lösungsmittels gelöst und eine bestimmte Menge Alkali hinzugefügt. Die Flüssigkeit färbte sich darauf allmählich braun; nach zwei- oder dreitägigem Stehen begann gewöhnlich ein meist dunkelbraun gefärbtes, oft gut kristallisiertes Produkt sich auszuscheiden. Dieses wurde nach bestimmten Zeiten auf ein im Exsikkator getrocknetes und genau gewogenes Filter abfiltriert und letzteres mit destilliertem Wasser ausgewaschen. Das Waschwasser wurde nicht wieder zu dem Filtrat hinzugefügt. Das im Exsikkator getrocknete Produkt wurde sodann genau gewogen und durch seinen Schmelzpunkt (bei 202°) als Benzalbenzhydrazid charakterisiert. Die Menge des in Benzalbenzhydrazid umgewandelten Benzhydrazids wurde in Prozenten bestimmt, und zwar unter der Voraussetzung, daß aus zwei Molekülen Benzhydrazid ein Molekül Benzalbenzhydrazid entsteht (vgl. S. 521).

Um nun die Reinheit des ausgeschiedenen Benzalbenzhydrazids zu ermitteln, wurde das Produkt durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Benzhydrazid und Benzaldehyd gespalten, und letzterer durch gleichzeitiges Durchleiten von Wasserdampf isoliert. Das Destillat wurde in einer wäßrigen Lösung von Hydrazinsulfat aufgefangen, in der sich die äquivalente Menge Benzalazin ausschied. Nach einiger Zeit setzte sich in dem Destillat das gelbe Azin als flockiger Körper zu Boden und wurde darauf auf ein vorher im Exsikkator getrocknetes und genau gewogenes Filter abfiltriert, mit etwas destilliertem Wasser ausgewaschen, im Exsikkator getrocknet und gewogen.

Die Ausbeute an Azin bzw. Aldehyd wurde wiederum in Prozenten berechnet unter der Voraussetzung, daß aus vier Molekülen Benzhydrazid, bzw. aus zwei Molekülen Benzalbenzhydrazid ein Molekül Benzalazin entstehen kann (vergl. S. 522).

---

[1]) Struve, dies. Journ. [2] 50, 295 (1894).

A. Einfluß der Anwesenheit von Glucose und Verlauf des Prozesses in sehr schwach alkalischer Lösung bei Zimmertemperatur.

Curtius[1]) hatte bereits festgestellt, daß das Glucosemolekül nicht mit in Reaktion tritt, sondern daß sich ebenfalls Benzalbenzhydrazid bildet, wenn man schwaches Natron auf eine wäßrige Lösung von Benzhydrazid, ohne daß Glucose zugegen ist, einwirken läßt.

Um nun zu sehen, ob die Gegenwart von Glucose ganz ohne Einfluß ist, wurden folgende Versuche gemacht:

I. Versuch mit Zucker:

3,0 g Benzhydrazid,
0,50 g Traubenzucker,
100 ccm destilliertes Wasser,
10 Tropfen Natronlauge (= 0,2 g NaOH).

Nach 86tägigem Stehen bei Zimmertemperatur wurden abfiltriert: 1,120 g braunes Produkt (Schmelzp. 200°) = 45,3%. Gespalten: 0,460 g Benzalazin = 40,1%.

Die von dem braunen Produkt abfiltrierte neutrale Flüssigkeit wurde von neuem mit einigen Tropfen Natron alkalisch gemacht und lieferte bei weiterem Stehen nur noch 0,035 g Prod. (Schmelzp. ca. 170°) = 1,4%. Gespalten: 0,010 g Benzalazin = 0,9%.

Im ganzen waren also 41,0% des angewandten Benzhydrazids in die Benzalverbindung umgewandelt.

Parallelversuch:

Nach 86tägigem Stehen bei Zimmertemperatur abfiltriert: 1,131 g Prod. (Schmelzp. 199°) = 45,8%. Gespalten: 0,455 g Benzalazin = 39,7%.

Die neutrale Flüssigkeit wurde wieder schwach alkalisch gemacht und lieferte bei weiterem Stehen noch 0,08 g Prod. (Schmelzp. ca. 170°) = 3,2%. Gespalten: 0,011 g Benzalazin = 1,0%.

Im ganzen: 40,7%.

---

[1]) Ber. **33**, 2560 (1900).

Derselbe Versuch ohne Zucker:

Nach 86tägigem Stehen bei Zimmertemperatur abfiltriert: 0,910 g Prod. (Schmelzp. 200°) = 36,8%. Gespalten: 0,361 g Benzalazin = 31,5%.

Aus dem noch schwach alkalischen Filtrat schieden sich bei weiterem Stehen noch 0,161 g Prod. (Schmelzp. 198°) aus = 6,5%. Gespalten: 0,053 g Benzalazin = 4,6%.

Im ganzen: 36,1%.

Parallelversuch:

Nach 86tägigem Stehen bei Zimmertemperatur abfiltriert: 0,980 g Prod. (Schmelzp. 198°) = 39,7%. Gespalten: 0,401 g Benzalazin = 35,0%.

Aus dem neutralen Filtrat schieden sich bei weiterem Stehen noch aus: 0,062 g Prod. (Schmelzp. 197°) = 2,5%. Gespalten: 0,012 g Benzalazin = 1,0%.

Im ganzen: 36,0%.

Aus diesen miteinander gut übereinstimmenden Versuchen geht hervor, daß der Prozeß unter den hier gewählten Bedingungen gleichmäßig verläuft, und daß ein Zusatz von 0,5 g Glucose zu 3 g Benzhydrazid (etwa 1 Mol. Zucker auf 9 Mol. Hydrazid) die Ausbeute um 5% begünstigt. Auch beschleunigt die Glucose den Prozeß; denn das Produkt scheidet sich da zuerst aus, wo Glucose zugegen ist.

In den eben beschriebenen Ansätzen wurde das ausgeschiedene Produkt erst dann abfiltriert, als sich anscheinend keine nennenswerten Mengen Benzalbenzhydrazid mehr bildeten, und zwar deshalb, um den, bei dem häufigen Abfiltrieren und Spalten des abfiltrierten Produktes nicht zu vermeidenden Fehlerquellen möglichst zu entgehen. Um nun den Verlauf des Prozesses bei Zimmertemperatur auch in kürzeren Zeitabschnitten kennen zu lernen, wurden die folgenden Versuche angestellt.

I. Versuch mit Zucker:

3,0 g Benzhydrazid,
0,5 g Traubenzucker,
100 ccm Wasser,
20 ccm Natronlauge (= 0,33 g NaOH).

Nach 30 Tagen: 0,505 g Prod., schön kristallisiert (braune Nädelchen), (Schmelzp. 200°) = 20,4 %. Gespalten: 0,213 g Benzalazin = 18,6 %.

Nach weiteren 30 Tagen: 0,279 g Prod. (Schmelzp. 199°) = 11,3 %. Gespalten: 0,105 g Benzalazin = 9,2 %.

Nach weiteren 30 Tagen: 0,162 g Prod. = 6,6 %. Gespalten: 0,059 g Benzalazin = 5,1 %.

Nach weiteren 30 Tagen: 0,068 g Prod. = 2,8 %, das beim Spaltungsversuch kein Azin mehr lieferte.

Im ganzen: 32,9 %.

Parallelversuch:

Nach 30 Tagen: 0,532 g Prod., schön kristallisiert (braune Nädelchen), (Schmelzp. 200°) = 21,5 %. Gespalten: 0,217 g Benzalazin = 18,9 %.

Nach weiteren 30 Tagen: 0,396 g Prod. = 16,0 %. Gespalten: 0,164 g Benzalazin = 14,3 %.

Nach weiteren 30 Tagen: 0,092 g Prod. = 3,7 %. Gespalten: 0,044 g Benzalazin = 3,8 %.

Nach weiteren 30 Tagen: 0,011 g Prod. = 0,4 %. Gespalten: Nichts.

Im ganzen: 37,0 %.

II. Derselbe Versuch ohne Zucker:

Nach 30 Tagen: 0,391 g braunes Prod. (Schmelzp. 200°) = 15,8 %, weniger schön kristallisiert. Gespalten: 0,162 g Benzalazin = 14,1 %.

Nach weiteren 30 Tagen: 0,434 g Prod. = 17,6 %. Gespalten: 0,153 g Benzalazin = 13,3 %.

Nach weiteren 30 Tagen: 0,107 g Prod. = 4,3 % (?). Gespalten: 0,060 g Benzalazin = 5,2 %.

Nach weiteren 30 Tagen: 0,017 g Prod. = 0,7 %, das beim Spaltungsversuch kein Azin mehr lieferte.

Im ganzen: 32,6 %.

Parallelversuch:

Nach 30 Tagen: 0,353 g Prod. (Schmelzp. 200°) = 14,3 %; gleichfalls weniger schön kristallisiert. Gespalten: 0,146 g Benzalazin = 12,7 %

Nach weiteren 30 Tagen: 0,382 g Prod. = 15,5 %. Gespalten: 0,158 g Benzalazin = 13,8 %.

Nach weiteren 30 Tagen: 0,215 g Prod. = 8,7%. Gespalten: 0,102 g Benzalazin = 8,9%.

Nach weiteren 30 Tagen: 0,034 g Prod. = 1,4%. Gespalten: Nichts.

Im ganzen: 35,4%.

Die folgenden Versuche zeigen, daß bei Anwesenheit größerer Mengen Glucose die Bildung von Benzalbenzhydrazid nicht zunimmt, sondern daß im Gegenteil die Ausbeute an Aldehyd sich verringert. Das ausgeschiedene Produkt war schmutzig braun gefärbt und äußerlich nicht als kristallisiert zu erkennen.

Versuch.

3,0 g Benzhydrazid,
3,0 g Traubenzucker,
100 ccm Wasser,
20 ccm Natronlauge (= 0,33 g NaOH).

Nach 30 Tagen: 0,396 g Prod. (Schmelzp. 198°) = 16,0%. Gespalten: 0,159 g Benzalazin = 13,9%.

Nach weiteren 30 Tagen: 0,273 g Prod. = 11,1%. Gespalten: 0,094 g Benzalazin = 8,2%.

Nach weiteren 60 Tagen: 0,180 g Prod. = 7,3%. Gespalten: 0,066 g Benzalazin = 5,8%.

Im ganzen: 27,9%.

Parallelversuch:

Nach 30 Tagen: 0,397 g Prod. = 16,1%. Gespalten: 0,165 g Benzalazin = 14,4%.

Nach weiteren 30 Tagen: 0,246 g Prod. = 10,0%. Gespalten: 0,088 g Benzalazin = 7,7%.

Nach weiteren 60 Tagen: 0,191 g Prod. = 7,7%. Gespalten: 0,070 g Benzalazin = 6.1%.

Im ganzen: 28,2%.

B. Einfluß der Temperatur auf den Verlauf des Prozesses.

Die folgenden Versuche zeigen den Verlauf des Prozesses bei höherer Temperatur.

Die Kolben, die die betreffenden Lösungen enthielten, wurden in ein Wasserbad gehängt, das durch untergestellte

Bunsenflamme mit Selbstregulator ohne Unterbrechung während der bei der Beschreibung der Versuche angegebenen Zeit auf konstanter Temperatur erhalten wurde. Gelegentlich kamen kleine Temperaturschwankungen vor; es wurden solche innerhalb 8° beobachtet. Das bei allen diesen Versuchen erhaltene Produkt war ohne Ausnahme schmutzig braun gefärbt und bestand bei den Ansätzen bei 40° teils aus dunkeln, körnigen Massen, teils aus eigentümlich hellbraunen, wolligen Fäden, deren Schmelzpunkt übereinstimmend um 200° lag. Das bei 70° in Gegenwart von Glucose entstandene Produkt ließ sich, wie aus den bei der Beschreibung angegebenen Zahlen ersichtlich ist, fast nie vollkommen spalten: es blieb beim Kochen mit Schwefelsäure zum Teil äußerlich unverändert im Destillierkolben zurück.

Während der Prozeß bei 40° ähnlich verläuft wie bei Zimmertemperatur, und auch die in Benzalbenzhydrazid übergeführte Menge Benzhydrazid ungefähr die gleiche ist, ist diese bei 70° bedeutend geringer.

Hier ist die entstandene Menge Benzalbenzhydrazid bei den Ansätzen mit Glucose von durchschnittlich 35% auf 18% zurückgegangen, bei den Ansätzen ohne Glucose von durchschnittlich 34% auf 6%. Es tritt also auch hier wieder die begünstigende Wirkung der Glucose in Erscheinung.

a) Versuche im Thermostaten bei ca. 40°.

I. Versuch mit Zucker:

3,0 g Benzhydrazid,
0,5 g Traubenzucker,
100 ccm Wasser,
5 ccm Natronlauge (= 0,08 g NaOH).

Nach 11 Tagen Flüssigkeit neutral; 5 ccm Natronlage (= 0,08 g NaOH) zugefügt. Nach weiteren 3 Tagen: 0,294 g Prod. (Schmelzp. 198°) = 11,9%. Gespalten: 0,118 g Benzalazin = 10,3%.

Nach weiteren 17 Tagen: 0,225 g Prod. (Schmelzp. 197°) = 9,1%. Gespalten: 0,067 g Benzalazin = 5,8%.

Zu der neutralen Flüssigkeit 5 ccm Natronlauge (= 0,08 g NaOH) zugefügt. Nach weiteren 30 Tagen: 0,279 g Prod. = 11,3%. Gespalten: 0,090 g Benzalazin = 7,8%.

Zu der neutralen Flüssigkeit 5 ccm Natronlauge (= 0,08 g NaOH) zugefügt. Nach weiteren 30 Tagen: 0,167 g Prod. = 6,8%. Gespalten: 0,055 g Benzalazin = 4,8%.

Zu der noch schwach alkalischen Flüssigkeit 5 ccm Natronlauge (= 0,08 g NaOH) zugefügt. Nach weiteren 22 Tagen: 0,087 g Prod. = 3,5%. Gespalten: 0,030 g Benzalazin = 2,6%.

Im ganzen: 31,3%.

Parallelversuch:

Nach 11 Tagen Flüssigkeit neutral; 5 ccm Natronlauge (= 0,08 g NaOH) zugefügt. Nach weiteren 3 Tagen: 0,310 g Prod. (Schmelzp. 198°) = 12,6%. Gespalten: 0,117 g Benzalazin = 10,2%.

Nach weiteren 17 Tagen: 0,243 g Prod. (Schmelzp. 197°) = 9,8%. Gespalten: 0,081 g Benzalazin = 7,1%.

Zu der neutralen Flüssigkeit 5 ccm Natronlauge (= 0,08 g NaOH) zugefügt. Nach weiteren 30 Tagen: 0,295 g Prod. = 11,9%. Gespalten: 0,103 g Benzalazin = 9,0%.

Zu der neutralen Flüssigkeit 5 ccm Natronlauge (= 0,08 g NaOH) zugefügt. Nach weiteren 30 Tagen: 0,199 g Prod. = 8,1%. Gespalten: 0,065 g Benzalazin = 5,7%.

Zu der noch schwach alkalischen Flüssigkeit 5 ccm Natronlauge (= 0,08 g NaOH) zugefügt. Nach weiteren 22 Tagen: 0,093 g Prod. = 3,8%. Gespalten: 0,038 g Benzalazin = 3,3%.

Im ganzen: 35,3%.

II. Derselbe Versuch ohne Zucker:

Nach 11 Tagen Flüssigkeit neutral; 5 ccm Natronlauge (= 0,08 g NaOH) zugefügt. Nach weiteren 3 Tagen: 0,316 g Prod. (Schmelzp. 198°) = 12,8%. Gespalten: 0,134 g Benzalazin = 11,7%.

Nach weiteren 17 Tagen: 0,204 g Prod. (Schmelzp. 198°) = 8,3%. Gespalten: 0,073 g Benzalazin = 6,4%.

Zu der neutralen Flüssigkeit 5 ccm Natronlauge (= 0,08 g NaOH) zugefügt. Nach weiteren 30 Tagen: 0,180 g Prod. = 7,3%. Gespalten: 0,065 g Benzalazin = 5,7%.

Zu der neutralen Flüssigkeit 5 ccm Natronlauge (= 0,08 g NaOH) zugefügt. Nach weiteren 30 Tagen: 0,128 g Prod. = 5,2%. Gespalten: 0,056 g Benzalazin = 4,9%.

Zu der noch schwach alkalischen Flüssigkeit 5 ccm Natronlauge (= 0,08 g NaOH) zugefügt. Nach weiteren 22 Tagen: 0,093 g Prod. = 3,8%. Gespalten: 0,037 g Benzalazin = 3,2%.

Im ganzen: 31,9%.

Parallelversuch:

Nach 11 Tagen Flüssigkeit neutral; 5 ccm Natronlauge (= 0,08 g NaOH) zugefügt. Nach weiteren 3 Tagen: 0,246 g Prod. (Schmelzp. 198°) = 10,0%. Gespalten: 0,093 g Benzalazin = 8,1%.

Nach weiteren 17 Tagen: 0,239 g Prod. (Schmelzp. 198°) = 9,7%. Gespalten: 0,070 g Benzalazin = 6,1%.

Zu der neutralen Flüssigkeit 5 ccm Natronlauge (= 0,08 g NaOH) zugefügt. Nach weiteren 30 Tagen: 0,191 g Prod. = 7,7%. Gespalten: 0,070 g Benzalazin = 6,1%.

Zu der neutralen Flüssigkeit 5 ccm Natronlauge (= 0,08 g NaOH) zugefügt. Nach weiteren 30 Tagen: 0,200 g Prod. = 8,1%. Gespalten: 0,068 g Benzalazin = 5,9%.

Zu der noch schwach alkalischen Flüssigkeit 5 ccm Natronlauge (= 0,08 g NaOH) zugefügt. Nach weiteren 22 Tagen: 0,097 g Prod. (Schmelzp. ca. 170°) = 3,9%. Gespalten: 0,033 g Benzalazin = 2,9%.

Im ganzen: 29,1%.

b) Versuche im Thermostaten bei ca. 70°.

Diese Ansätze hatten vorher 7 Tage lang bei Zimmertemperatur gestanden, ohne daß sich ein Produkt ausschied.

I. Versuch mit Zucker:

3,0 g Benzhydrazid,
0,5 g Traubenzucker,
100 ccm Wasser,
5 ccm Natronlauge (= 0,08 g NaOH).

Nach 6 Tagen Flüssigkeit neutral; 5 ccm Natronlauge (= 0,08 g NaOH) zugefügt. Nach weiteren 4 Tagen: 0,455 g Prod. (Schmelzp. 198°) = 18,4%. Gespalten: 0,081 g Benzalazin = 7,1%; im Destillierkolben blieb eine kleine Menge des braunen Produktes ungespalten zurück.

Nach weiteren 17 Tagen: 0,233 g Prod. (Schmelzp. 203°)

= 9,4%. Gespalten: 0,060 g Benzalazin = 5,2%; das Produkt ließ sich wieder nicht vollkommen spalten.

Es wurden zu der neutralen Flüssigkeit 10 ccm Natronlauge (= 0,16 g NaOH) zugefügt. Nach weiteren 30 Tagen: 0,128 g Prod. = 5,2%. Gespalten: 0,040 g Benzalazin = 3,5%.

Zu der neutralen Flüssigkeit 10 ccm Natronlauge (= 0,16 g NaOH) zugefügt. Es schied sich bei weiterem Stehen nichts mehr aus.

Im ganzen: 15,8%.

Parallelversuch:

Nach 6 Tagen Flüssigkeit neutral; 5 ccm Natronlauge (= 0,08 g NaOH) zugefügt. Nach weiteren 4 Tagen: 0,498 g Prod. (Schmelzp. 198°) = 20,2%. Gespalten: 0,139 g Benzalazin = 12,1%; auch hier blieb im Destillierkolben ein Teil des Produktes ungespalten zurück.

Nach weiteren 17 Tagen: 0,209 g Prod. (Schmelzp. 203°) = 8,5%. Gespalten: 0,057 g Benzalazin = 5,0%.

Zu der neutralen Flüssigkeit 10 ccm Natronlauge (= 0,16 g NaOH) zugefügt. Nach weiteren 30 Tagen: 0,131 g Prod. = 5,3%. Gespalten: 0,040 g Benzalazin = 3,5%.

Es schied sich bei weiterem Stehen, nachdem zu der neutralen Flüssigkeit 10 ccm Natronlauge (= 0,16 g NaOH) zugefügt worden waren, kein Produkt mehr aus.

Im ganzen: 20,6%.

II. Derselbe Versuch ohne Zucker:

Nach 14 Tagen: 0,250 g Prod. (Schmelzp. 201°) = 10,1%. Gespalten: 0,083 g Benzalazin = 7,2%.

Zu der neutralen Flüssigkeit 20 ccm Natronlauge (= 0,33 g NaOH) zugefügt. Nach weiteren 50 Tagen: 0,014 g Prod. = 0,6%, das beim Spaltungsversuch keinen Aldehyd lieferte.

Im ganzen: 7,2%.

Parallelversuch:

Nach 14 Tagen: 0,147 g Prod. (Schmelzp. 201°) = 6,0%. Gespalten: 0,040 g Benzalazin = 3,5%.

Zu der neutralen Flüssigkeit 20 ccm Natronlauge (= 0,33 g NaOH) zugefügt. Nach weiteren 50 Tagen: 0,192 g Prod.

= 7,8%. Gespalten: 0,028 g Benzalazin = 2,4%; das Produkt blieb teilweise ungespalten im Destillierkolben zurück.

Im ganzen: 5,9%.

C. Einfluß der angewandten Alkalimenge, bzw. der Konzentration derselben.

Da es also durch höhere Temperatur nicht gelungen war, den Prozeß zu beschleunigen, so wurden Versuche gemacht, dieses mit Hilfe von stärkerem Natron zu erreichen. Während bei den bisher beschriebenen Ansätzen auf 1 Mol. Alkali etwa 3 Mol. Hydrazid zur Anwendung kamen, wurde bei den folgenden Versuchen die Alkalimenge so gewählt, daß bei einem Gehalt der Flüssigkeit an Ätznatron von 1% auf 1 Mol. Benzhydrazid ungefähr 1 Mol. NaOH vorhanden war.

Es ergab sich hierbei das interessante Resultat, daß bei den Ansätzen, die Glucose enthielten, in den ersten 4 Wochen, wie gewöhnlich, Benzalbenzhydrazid entstand, daß sich dagegen in den folgenden 4 Wochen ein anderes Reaktionsprodukt, nämlich Benzalazin bildete. In den Ansätzen ohne Zucker entstand nur das Azin, und zwar gleichfalls nach vierwöchentlichem Stehen bei Zimmertemperatur.

Es verging ferner, im Vergleich mit den früheren Versuchen mit weniger Alkali, eine bedeutend längere Zeit, bis, nach dem Zusatz des Alkalis, die Lösung die tief braunrote Färbung angenommen hatte.

Das so erhaltene weitere Umwandlungsprodukt des Benzhydrazids in alkalischer Lösung war gelbbraun gefärbt, schmolz gegen 90° und war in Äther spielend löslich; beim Verdunsten der ätherischen Lösung in einem Reagenzglase bedeckten sich die Wände desselben mit den für Benzalazin charakteristischen, gelben, spießigen Gebilden. Zur Analyse wurde die Substanz aus Alkohol umkristallisiert; der Schmelzpunkt der nunmehr rein gelben Krystalle lag scharf bei 93°.

0,1886 g Substanz gaben 16,9 ccm N bei 23° und 753 mm.

	Berechnet für $C_{14}H_{12}N_2$ (M = 208):	Gefunden:
N	13,46	13,61 %.

I. Versuch mit Zucker (ca. 1 Mol. NaOH):

3,0 g Benzhydrazid,
0,5 g Traubenzucker,
40 ccm Wasser,
60 ccm Natronlauge (= 0,98 g NaOH).

Nach 8 Tagen begann sich ein dunkelbraunes Produkt auszuscheiden. Nach 30 Tagen: 0,533 g Prod. (Schmelzp. 202°, also Benzalbenzhydrazid), gut kristallisiert = 21,6%. Gespalten: 0,223 g Benzalazin = 19,4%.

Nach weiteren 30 Tagen: 0,224 g Prod. (Schmelzp. 90°, also Azin), hellbraun gefärbt = 19,5%. Gespalten: 0,193 g Benzalazin = 16,8%.

Im ganzen: 36,2%.

Parallelversuch:

Nach 30 Tagen: 0,482 g Prod. (Schmelzp. 200°) = 19,5%. Gespalten: 0,217 g Benzalazin = 18,9%.

Nach weiteren 30 Tagen: 0,232 g Prod. (Schmelzp. 90°, also Azin) = 20,2%. Gespalten: 0,210 g Benzalazin = 18,3%.

Im ganzen: 37,2%.

II. Derselbe Versuch ohne Zucker:

Nach 30 Tagen: 0,040 g Prod. Gespalten: Nichts.

Nach weiteren 30 Tagen: 0,430 g Prod. (Schmelzp. 92°, also Azin) = 37,5%. Dieses wurde zur Reinigung mit Äther übergossen, wodurch augenblicklich eine braune Lösung entstand. Nach dem Filtrieren hinterblieb auf dem Filter nur eine minimale Menge Verunreinigung. Das rein gelb gefärbte Filtrat hinterließ nach dem Abdunsten des Äthers 0,396 g reines Benzalazin = 34,5%.

Im ganzen: 34,5%.

Parallelversuch:

Nach 30 Tagen: 0,026 g Prod. Gespalten: Nichts.

Nach weiteren 30 Tagen: 0,404 g Prod. (Schmelzp. 93°, also Azin) = 35,2%. Gespalten: 0,356 g Benzalazin = 31,0%.

Im ganzen: 31,0%.

Bei Einwirkung von 0,33 g Ätznatron (ca. $^1/_3$ Mol.) auf 3,0 g Benzhydrazid (1 Mol.) in 100 ccm Wasser ohne Zucker erhält man nur Benzalbenzhydrazid, bei der Einwirkung

von 0,98 g Ätznatron (ca. 1 Mol. NaOH auf 1 Mol. Hydrazid) unter den gleichen Bedingungen nur Benzalazin. Es schien nun von Interesse zu sein, festzustellen, was bei Anwendung einer in der Mitte zwischen 0,3 und 1 g liegenden Alkalimenge entsteht.

Versuch (ca. $^2/_3$ Mol. NaOH):

3,0 g Benzhydrazid,
60 ccm Wasser,
40 ccm Natronlauge (= 0,66 g NaOH).

Nach 60 Tagen: 0,441 g Produkt, das schon äußerlich sofort als nicht einheitlich zu erkennen war. Es bestand zum größten Teil aus einem gelbbraunen Körper, vermischt mit braunschwarzen Körnern. Zur Trennung wurde das Gemisch mit Äther übergossen, wodurch Benzalazin in Lösung ging; im reingelben Filtrat hinterblieb nach dem Verdunsten des Äthers 0,296 g Benzalazin = 25,8%. Auf dem Filter blieben 0,115 g Prod. (Schmelzp. 202°, also Benzalbenzhydrazid) zurück, das gespalten 0,045 g Benzalazin lieferte = 3,9%.

Nach weiterem Stehen schieden sich noch aus: 0,076 g Prod. (Schmelzp. 93°); dieses gab, mit Äther ausgezogen, 0,061 g Benzalazin = 5,3%.

Im ganzen: 35,0%.

Folgende Versuche zeigen, daß bei Anwendung einer noch größeren Menge Alkali, als sie bisher verwendet wurde, auch noch Benzalazin entsteht, jedoch in geringerer Ausbeute. Das hier entstandene Produkt war aber bedeutend reiner gelb gefärbt, als dies in den vorher beschriebenen Ansätzen der Fall war.

I. Versuch (ca. 2 Mol. NaOH):

3,0 g Benzhydrazid,
100 ccm Natronlauge (= 1,64 g NaOH).

Nach 60 Tagen: 0,311 g Prod. (Schmelzp. 93°) = 27,1%.
Gespalten: 0,260 g Benzalazin = 22,7%.

Im ganzen: 22,7%.

II. Versuch (ca. 7 Mol. NaOH):

3,0 g Benzhydrazid,
60 ccm Wasser,
6 g NaOH.

Nach 37 Tagen: 0,06 g gelbes Produkt, bei 93° schmelzend und beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Benzaldehyd abspaltend, also aus Benzalazin bestehend = 5,2%.

D. Einwirkung von Ammoniak und Hydrazinhydrat an Stelle des bisher angewandten Natrons.

Die folgenden Versuche zeigen, daß die Überführung von Benzhydrazid in Benzalbenzhydrazid auch durch andere Alkalien bewirkt wird.

a) Versuch mit Ammoniak:

3,0 g Benzhydrazid,
100 ccm Wasser,
5 ccm Ammoniaklösung (= 0,035 g NH_3).

Die Flüssigkeit färbte sich nach dem Hinzufügen des Ammoniaks allmählich und nahm nach einiger Zeit die gleiche tiefbraunrote Färbung an, wie bei den Ansätzen mit Natron. Nach sechstägigem Stehen bei Zimmertemperatur begann sich ein braunes Produkt abzuscheiden.

Nach 30 Tagen: 0,205 g Prod. (Schmelzp. 200°) = 8,3%. Gespalten: 0,092 g Benzalazin = 8,0%.

Nach weiteren 30 Tagen: 0,216 g Prod. = 8,7%. Gespalten: 0,078 g Benzalazin = 6,8%.

Von neuem Ammoniak zugefügt. Nach weiteren 75 Tagen: 0,380 g Prod. = 15,4%. Gespalten: 0,153 g Benzalazin = 13,3%.

Nach weiteren 45 Tagen: 0,268 g Prod. = 10,9%. Gespalten: 0,081 g Benzalazin = 7,1%.

Im ganzen: 35,2%.

b) Versuch mit Hydrazinhydrat:

3,0 g Benzhydrazid,
100 ccm Wasser,
5 Tropfen Hydrazinhydrat.

Die Flüssigkeit bräunte sich allmählich. Erst nachdem der Ansatz 4 Monate bei Zimmertemperatur gestanden hatte, konnten 0,076 g Prod. (Schmelzp. 198°) = 3,1% abfiltriert werden, das schmutzig braun gefärbt war. Gespalten: 0,018 g Benzalazin = 1,6%.

Im ganzen: 1,6%.

Nach Versuchen von Herrn Dr. Rissom erfolgt die Umwandlung von Benzhydrazid in die Benzalverbindung auch bei Gegenwart von Soda, dagegen nicht mit Natriumacetat weder bei Zimmertemperatur, noch bei 70°.

E. Versuch in alkoholischer Lösung.

3,0 g Benzhydrazid,
100 ccm Alkohol,
5 ccm wäßriges Natron (= 0,08 g NaOH).

Die Flüssigkeit färbte sich auch hier allmählich dunkelbraun. Nach 30tägigem Stehen bei Zimmertemperatur hatte sich noch nichts ausgeschieden. Zu der neutralen Lösung wurden 10 ccm Natronlauge (= 0,16 g NaOH) zugefügt.

Nach weiteren 30 Tagen hatten sich schöne, große, farblose Kristalle am Boden des Gefäßes abgesetzt, die scharf bei 202° schmolzen und sich als reines Benzalbenzhydrazid erwiesen; sie ließen sich durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Benzaldehyd und Benzhydrazid spalten. Ersterer wurde mit Wasserdampf übergetrieben und als Benzalazin nachgewiesen; letzteres blieb als Spaltungsprodukt im Destillierkolben zurück und konnte mit Benzaldehyd wieder zu Benzalbenzhydrazid kondensiert werden. Abfiltrierte Menge 0,400 g = 16,2%.

Nach weiteren 50 Tagen hatte sich nichts mehr ausgeschieden. Um nun noch die Menge des in Lösung befindlichen Benzalproduktes zu bestimmen, wurde die Flüssigkeit neutralisiert und dann im Vakuum eingedampft, wobei ein weißer Kristallbrei zurückblieb. Hierauf wurde mit Schwefelsäure angesäuert und Wasserdampf durchgeleitet: In der Hydrazinsulfatlösung enthaltenden Vorlage schied sich Benzalazin ab, das abfiltriert und in Äther gelöst wurde. Die ätherische Lösung wurde, zur Entfernung der eventuell darin enthaltenen Benzoësäure, mit Sodalösung vorsichtig geschüttelt, die beiden Schichten im Scheidetrichter getrennt, und die ätherische Lösung über Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Verjagen des Äthers hinterblieben 0,364 g Benzalazin = 31,7%.

Im ganzen: 47,9%.

Enthält die alkoholische Lösung 1% Ätznatron, so entsteht auch hier, wie bei den Versuchen in wäßriger Lösung mit stärkerem Natron, Benzalazin, jedoch nur in ganz geringer Menge.

F. Tabellarische Zusammenstellung. 1. Tabelle.

Die Zahlen der I. Tabelle geben die Ausbeute an abfiltriertem Produkt in % an unter der Annahme, daß dasselbe aus reinem Benzalbenzhydrazid bestehe; die mit * versehenen Zahlen stellen die Ausbeuten an dem mit stärkerem Natron entstandenen Benzalazin in % dar.

	Tage	Bei Zimmertemperatur (ca. 20°)				Bei 40°				Bei 70°					
		Bei Gegenwart von Zucker (0,5 g)		Ohne Zucker		Bei Gegenwart von Zucker (0,5 g)		Ohne Zucker		Tage	Bei Gegenwart von Zucker (0,5 g)		Tage	Ohne Zucker	
3,0 g Benzhydrazid in 100 ccm Wasser + so viel Natron, daß die Flüssigkeit während der Dauer des Prozesses alkalisch blieb (auf 3 Mol. Benzhydrazid ca. 1 Mol. NaOH).	30	20,4	21,5	15,8	14,3	21,0	22,4	21,1	19,7	27	27,8	28,7	14	10,1	6,0
	30	11,3	16,0	17,6	15,5	11,3	11,9	7,3	7,7	30	5,2	5,3	50	0,6	7,8
	30	6,6	3,7	4,3	8,7	6,8	8,1	5,2	8,1		—	—		—	—
						3,5	3,8	3,8	3,9						
		38,3	41,2	37,7	38,5	42,6	46,2	37,4	39,4		33,0	34,0		10,7	13,8
3,0 g Benzhydrazid in 40 ccm Wasser + 60 ccm Natronlauge (= 0,98 g NaOH); auf 1 Mol. Benzhydrazid ca. 1 Mol. NaOH.	30	21,6	19,5	—	—										
	30	19,5*	20,2*	37,5*	35,2*										
		41,1	39,7	37,5	35.2										
3,0 g Benzhydrazid in 100 ccm Natronlauge (= 1,64 g NaOH); auf 5 Mol. Benzhydrazid ca. 9 Mol. NaOH.	60			27,1*											
Dasselbe, jedoch mit 10 prozent. NaOH-Lösung.				5,2*											
3,0 g Benzhydrazid in 100 ccm Wasser + so viel Ammoniak, daß die Flüssigkeit während der Dauer des Prozesses alkalisch blieb.	30			8,3											
	30			8,7											
	75			15,4											
	45			10,9											
				43,3											
		3,0 g Zucker													
3,0 g Benzhydrazid in 100 ccm Wasser + 20 ccm Natronlauge (= 0,33 g NaOH); auf 3 Mol. Benzhydrazid ca. 1 Mol. NaOH.	30	16,0	16,1												
	30	11,1	10,0												
	60	7,3	7,7												
		34,4	33,8												

II. Tabelle.

Die Zahlen der II. Tabelle geben die durch Spaltung des abfiltrierten Produktes erhaltene Menge Benzalazin bzw. Benzaldehyd in % an.

	Bei Zimmertemperatur (ca. 20°)				Bei 40°				Bei 70°					
	Tage	Bei Gegenwart von Zucker (0,5 g)		Ohne Zucker		Bei Gegenwart von Zucker (0,5 g)		Ohne Zucker		Tage	Bei Gegenwart von Zucker (0,5 g)		Tage	Ohne Zucker	
3,0 g Benzhydrazid in 100 ccm Wasser + so viel Natron, daß die Flüssigkeit während der Dauer des Prozesses alkalisch blieb (auf 3 Mol. Benzhydrazid ca. 1 Mol. NaOH).	30	18,6	18,9	14,1	12,7	16,1	17,3	18,1	14,2	27	12,3	17,1	14	7,2	3,5
	30	9,2	14,3	13,3	13,8	7,8	9,0	5,7	6,1	30	3,5	3,5	50	—	2,4
	30	5,1	3,8	5,2	8,9	4,8	5,7	4,9	5,9		—	—		—	—
						2,6	3,3	3,2	2,9						
		32,9	37,0	32,6	35,4	31,3	35,3	31,9	29,1		15,8	20,6		7,2	5,9
3,0 g Benzhydrazid in 40 ccm Wasser + 60 ccm Natronlauge (= 0,98 g NaOH); auf 1 Mol. Benzhydrazid ca. 1 Mol. NaOH.	30	19,4	18,9	—	—										
	30	16,8	18,3	34,5	31,0										
		36,2	37,2	34,5	31,0										
3,0 g Benzhydrazid in 100 ccm Natronlauge (= 1,64 g NaOH); auf 5 Mol. Benzhydrazid ca. 9 Mol. NaOH.				22,7											
3,0 g Benzhydrazid in 100 ccm Wasser + so viel Ammoniak, daß die Flüssigkeit während der Dauer des Prozesses alkalisch blieb.	30			8,0											
	30			6,8											
	75			13,3											
	45			7,1											
				35,2											
		3,0 g Zucker													
3,0 g Benzhydrazid in 100 ccm Wasser + 20 ccm Natronlauge (= 0,33 g NaOH); auf 3 Mol. Benzhydrazid ca. 1 Mol. NaOH.	30	13,9	14,4												
	30	8,2	7,7												
	60	5,8	6,1												
		27,9	28,2												

In den beiden vorhergehenden Tabellen sind die in den früher beschriebenen Versuchen aus Benzhydrazid in wäßrig-alkalischer Lösung erhaltenen prozentischen Ausbeuten an Benzalbenzhydrazid bzw. Benzalazin übersichtlich zusammengestellt.

G. Verlauf der Reaktion.

Die beste Ausbeute an Benzalbenzhydrazid wurde nach den früher beschriebenen Versuchen in alkoholischer Lösung erhalten; dieselbe betrug 47,9%.

Es erhob sich nunmehr die Frage: Was wird aus dem anderen Teil des Benzhydrazids? Ist er noch unverändert in der Lösung enthalten, oder ist er durch eine zweite Reaktion der Überführung in Benzalbenzhydrazid entzogen? Denn im ersteren Falle wäre es ja nicht einzusehen, weshalb die andere Hälfte des Benzhydrazids nicht auch noch in die Benzalverbindung umgewandelt werden sollte.

Um diese Frage zu beantworten, wurde die neutrale Flüssigkeit, aus der sich kein Benzalprodukt mehr ausschied, im Vakuum zur Trockene verdampft. Es blieb ein schwach bräunlich gefärbtes Produkt zurück, das in absolutem Alkohol unlöslich, in Wasser dagegen leicht löslich war. Die wäßrige Lösung reduzierte ammoniakalische Silberlösung auch beim Erwärmen nicht. Es war also kein Benzhydrazid mehr vorhanden. Beim Ansäuern der konzentrierten wäßrigen Lösung mit verdünnter Schwefelsäure fiel ein schwach braun gefärbter Körper aus, der, aus Wasser umkristallisiert, an seinem Schmelzpunkt 118° und durch seine Flüchtigkeit mit Wasserdampf als Benzoesäure erkannt wurde. Zur näheren Charakterisierung wurde die erhaltene Benzoesäure in Ammoniak gelöst, und nach dem Verjagen des überschüssigen Ammoniaks durch Zusatz von Silbernitrat als Silbersalz gefällt, das nach dem Umkristallisieren aus Wasser folgende Zahlen lieferte:

0,1431 g Substanz hinterließen nach dem Glühen 0,0674 g Ag.

	Ber. für $C_7H_5O_2Ag$ (M = 229):	Gefunden:
Ag	47,16	47,10 %.

Es gehen also bei der Einwirkung von Alkali auf Benzhydrazid zwei Prozesse vor sich: Erstens Verseifung zu benzoesaurem Natrium:

$$\begin{array}{r|l} C_6H_5.CO. & NH.NH_2 \\ ONa & H \end{array},$$

und zweitens Bildung von Benzalbenzhydrazid, bzw. bei Anwendung von stärkerem Natron (1 prozent. Lösung), von Benzalazin.

Daraus erklärt sich auch die geringe Ausbeute an Benzalprodukt bei 70°, indem bei höherer Temperatur die Verseifung überwiegt.

Von Nebenprodukten konnte nur Ammoniak in geringen Mengen nachgewiesen werden, und zwar durch Bläuung von Lackmuspapier, das an den die Flaschen verschließenden Korken angebracht war, sowie durch Annäherung eines mit Salzsäure befeuchteten Glasstabes, wobei deutliche Nebelbildung auftrat.

Ein wesentlicher Austritt von Stickstoff aus den großen Flüssigkeitsmengen war nicht zu beobachten, indessen konnte man an dem ausgeschiedenen Produkt hie und da kleine Gasbläschen wahrnehmen.

Der Prozeß scheint nur bei Gegenwart von Alkalien (Natron, Ammoniak, Hydrazinhydrat oder Soda) vor sich zu gehen. Löst man Benzhydrazid in Wasser, und läßt man die Lösung ohne Zusatz von Alkali stehen, so scheidet sich nichts aus; dasselbe geschieht, wenn man an Stelle des Alkalis Säure (z. B. einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure) zusetzt.

Modifiziert man den Ansatz in der Weise, daß man an Stelle des fertigen Benzhydrazids Benzoesäureäthylester und etwas mehr als die berechnete Menge Hydrazinhydrat mischt, unter Zusatz von Wasser und so viel Alkohol, als zur klaren Lösung erforderlich ist, so tritt, auch wenn man noch einige Tropfen Natron zufügt, nach einiger Zeit nur schwache Braunfärbung ein, ohne daß sich im Laufe von sechs Monaten ein Produkt ausscheidet.

Die Bildung von Benzalbenzhydrazid läßt sich auf Grund folgenden Schemas darstellen:

$$\begin{array}{r|l} C_6H_5.CO.NH. & NH_2 \\ C_6H_5.CO.NH. & NH_2 \end{array} \longrightarrow C_6H_5.CO.NH.N:CH.C_6H_5.$$

Aus zwei Molekülen Hydrazid spaltet sich unter Einwirkung des Alkalis ein Molekül Hydrazin ab. Dieses redu-

ziert bei seinem Zerfall eines der beiden Sauerstoffatome: die Reste treten zusammen und bilden das Benzalprodukt. Daß Benzalbenzhydrazid auch umgekehrt durch Oxydationsmittel aus Benzhydrazid erhalten werden kann, hat neuerdings Darapsky[1]) bei Untersuchung der Einwirkung von Natriumhypochlorit beobachtet.

Die Entstehung von Benzalazin läßt sich auf zwei Weisen erklären:

1. Unmittelbar aus zwei Molekülen Benzhydrazid durch Reduktion beider Sauerstoffatome:

$$\begin{matrix} C_6H_5.CO.NH. \\ C_6H_5.CO.NH. \end{matrix}\Big|\begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \end{matrix} \longrightarrow C_6H_5.CH:N.N:CH.C_6H_5.$$

2. Das Benzalazin bildet sich sekundär aus dem primär entstandenen Benzalbenzhydrazid, indem dieses unter Aufnahme von zwei Molekülen Wasser in Benzoesäure, Hydrazin und Benzaldehyd zerfällt,

$$\begin{matrix} C_6H_5.CO. \\ OH \end{matrix}\Big|\begin{matrix} NH.N: \\ H \quad H_2 \end{matrix}\Big|\begin{matrix} CH.C_6H_5 \\ O \end{matrix},$$

und letzterer sich darauf mit dem Hydrazin zu Benzalazin kondensiert.

Im 1. Falle entsteht ein Mol. Azin aus zwei Mol. Hydrazid, während dasselbe im 2. Falle aus zwei Mol. Benzalverbindung, d. h. aus vier Mol. Hydrazid hervorgeht. Ist die erste Erklärung richtig, so sollte bei Anwendung gleicher Mengen Hydrazid das in den Ansätzen mit mehr Alkali erhaltene Benzalazin bei der Spaltung doppelt so viel Aldehyd liefern, wie das bei Gegenwart von wenig Alkali gebildete Benzalbenzhydrazid. Da jedoch auch hier nur 35% erhalten wurden, so ist die zweite Formulierung wahrscheinlicher.

Die Reaktion vollzieht sich also im Sinne des Schemas:

$$\underset{\text{4 Mol. Benzhydrazid}}{4\,C_6H_5.CO.NH.NH_2} \longrightarrow \underset{\text{2 Mol. Benzalbenzhydrazid}}{2\,C_6H_5.CO.NH.N:CH.C_6H_5} \longrightarrow$$

$$\underset{\text{1 Mol. Benzalazin.}}{C_6H_5.CH:N.N:CH.C_6H_5}$$

Man könnte darnach erwarten, daß auch fertiges Benzalbenzhydrazid beim Stehen in alkalischer Lösung zu Benzalazin ver-

[1]) Ber. 40, 3036 (1907); dies. Journ. [2] 76, 447 (1907).

seift wird; indessen ist es uns nicht gelungen, durch Einwirkung von Ätznatron auf eine alkoholische Lösung von Benzalbenzhydrazid bei Zimmertemperatur Benzalazin zu erhalten.

Dieses Resultat stimmt jedoch insofern mit der Beobachtung überein, als sich bei Einwirkung von stärkerem Natron auf Benzhydrazid nicht zuerst die Benzalverbindung ausscheidet, um dann bei längerer Berührung mit dem Alkali in das Azin übergeführt zu werden, sondern sofort das Azin ausfällt. Das stärkere Alkali wirkt also wahrscheinlich auf Benzalbenzhydrazid nur im Augenblick seines Entstehens ein.

Die Bildung von Benzalbenzhydrazid bzw. Benzalazin aus Benzhydrazid stellt endlich gewissermaßen die Umkehr dar des Übergangs der aromatischen Aldazine in Benzoylhydrazine bei der Einwirkung von Benzoylchlorid nach Minunni und Carta-Satta[1]); während nämlich in unserem Falle der Benzoyl- durch den Benzalrest ersetzt wird, erfolgt bei letzterer Reaktion umgekehrt Verdrängung des Aldehydrestes durch den Benzoylrest, z. B.:

$C_4H_3O.CH:N.N:CH.C_4H_3O \longrightarrow C_6H_5.CO.NH.N:CH.C_4H_3O \longrightarrow$
Furfuraldazin — Furfuralbenzhydrazid

$C_6H_5.CO.NH.NH.CO.C_6H_5$
Dibenzhydrazid.

II. Teil.

Verhalten anderer aromatischer Säurehydrazide.

Die zu erwartenden Benzalverbindungen und Azine wurden, soweit sie noch nicht bekannt waren, zum Vergleich auf dem gewöhnlichen Wege dargestellt.

A. Versuche mit o-Nitrobenzhydrazid.

Wir bereiteten zunächst o-Nitrobenzoesäureäthylester[2]) durch 12stündiges Kochen von o-Nitrobenzoesäure mit einer reichlichen Menge absoluten Alkohols, der zur Hälfte vorher bei Zimmertemperatur mit trockenem Salzsäuregas gesättigt war. Der Ester läßt sich im Vakuum unzersetzt destil-

[1]) Gazz. chim. ital. 29, II, 377, 467 (1899).
[2]) Beilstein u. Kuhlberg, Ann. Chem. 163, 138 (1872).

lieren und siedet bei einem Druck von 18 mm bei 173°. Ausbeute 85%.

o-Nitrobenzhydrazid, von Trachmann[1]) zuerst aus dem Methylester dargestellt, wurde durch Kochen von o-Nitrobenzoesäureäthylester mit überschüssigem Hydrazinhydrat erhalten. Der Schmelzpunkt des Hydrazids wurde bei 119° gefunden, während Trachmann 123° angibt.

o-Nitrobenzal-o-Nitrobenzhydrazid,
$C_6H_4(NO_2).CO.NH.N:CH.C_6H_4(NO_2)$.

Äquimolekure Mengen o-Nitrobenzhydrazid und o-Nitrobenzaldehyd, ersteres in Wasser, letzterer in Alkohol gelöst, werden zusammengegossen. Nach kurzem Schütteln scheidet sich das Kondensationsprodukt aus. Aus Alkohol umkristallisiert, bildet die Substanz fast weiße Nadeln, die einen Stich ins Gelblich-Grüne besitzen und bei 215° schmelzen.

0,1012 g Substanz gaben 15,7 ccm N bei 19° und 755 mm.

	Berechnet für $C_{14}H_{10}O_5N_4$ (M = 314):	Gefunden:
N	17,83	17,72 %.

Beim Kochen des Kondensationsproduktes mit verdünnter Schwefelsäure unter Durchleiten von Wasserdampf wird es wieder in Hydrazid und Aldehyd gespalten, welch letzterer mit den Wasserdämpfen überdestilliert.

Versuche:

I. Je 5 g o-Nitrobenzhydrazid wurden in 250 ccm Wasser gelöst, zu der einen Lösung noch 0,5 g Traubenzucker zugefügt, und beide mit wenig Natron alkalisch gemacht, worauf die Flüssigkeit sofort eine rotbraune Färbung annahm. Nach sechswöchigem Stehen bei Zimmertemperatur hatte sich in den Ansätzen nichts ausgeschieden.

Beim Ansäuern mit Essigsäure fiel ein gelbbraun gefärbtes Produkt (ca. 0,5 g) aus, das bei 265° schmolz. Nach dem Umkristallisieren aus Eisessig lag der Schmelzpunkt unscharf bei 275°, während das synthetisch dargestellte o-Nitrobenzal-o-Nitrobenzhydrazid bereits bei 215° schmilzt.

Ein Teil des durch Essigsäure ausgefällten Produktes

[1]) Dies. Journ. [2] 51, 168 (1895).

wurde in einem kleinen Kolben mit verdünnter Schwefelsäure übergossen und Wasserdampf durchgeleitet. Nach halbstündigem Kochen war die Substanz anscheinend noch unverändert; das Destillat wurde mit der Indigoreaktion auf o-Nitrobenzaldehyd geprüft. Nach Zusatz von Aceton, einigen Tropfen Kalilauge und schwachem Erwärmen trat keine Bildung von Indigo ein; die Flüssigkeit färbte sich nur ganz schwach grün.

Das gleiche negative Resultat wurde erhalten, als das Produkt zur Spaltung in wenig konzentrierter Schwefelsäure gelöst, durch Ausfällen mit etwas Wasser in feine Verteilung gebracht und darauf Wasserdampf durchgeleitet wurde.

II. Ein weiterer Versuch, in der Weise angestellt, daß zu einem Ansatz noch 5 Tropfen Hydrazinhydrat zugefügt wurden, verlief in der gleichen Weise. Es schied sich wiederum in 8 Wochen freiwillig nichts ab; durch Ansäuern mit Essigsäure fiel eine ganz geringe Menge eines Produktes aus, das sich nur mit Mühe abfiltrieren und nicht spalten ließ.

III. Ein Versuch in alkoholischer Lösung gab gleichfalls ein negatives Resultat: 2 g o-Nitrobenzhydrazid wurden in 60 ccm Alkohol gelöst und 10 ccm wäßriges Natron (= 0,16 g NaOH) zugefügt. Nach sechswöchigem Stehen bei Zimmertemperatur hatten sich 0,1 g eines Produktes ausgeschieden, das bei 280° noch nicht schmolz, und aus dem sich kein Aldehyd durch Kochen mit Schwefelsäure abspalten ließ. Die von dem Produkt abfiltrierte alkoholische Flüssigkeit blieb beim Ansäuern mit Essigsäure klar.

B. Versuche mit p-Nitrobenzhydrazid.

p-Nitrobenzoesäureäthylester[1]) wurde auf die gleiche Weise gewonnen, wie die o-Verbindung; die Ausbeute betrug 94%.

Durch Behandeln des Esters mit Hydrazinhydrat wurde p-Nitrobenzhydrazid[2]) in fast quantitativer Ausbeute erhalten; für die nachstehenden Versuche wurde das Rohprodukt aus Alkohol umkristallisiert.

---

[1]) Wilbrand u. Beilstein, Ann. Chem. 128, 262 (1863).
[2]) Trachmann, dies. Journ. [2] 51, 169 (1895).

p-Nitrobenzal-p-Nitrobenzhydrazid,
$C_6H_4(NO_2).CO.NH.N:CH.C_6H_4(NO_2)$.

Kalt gesättigte Lösungen äquimolekularer Mengen von p-Nitrobenzhydrazid und p-Nitrobenzaldehyd in Alkohol werden zusammengegossen. Nach kurzem Schütteln unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure scheidet sich das gelb gefärbte Kondensationsprodukt aus, das, aus Eisessig umkristallisiert, bei 274° schmilzt. In absolutem Alkohol ist der Körper äußerst schwer löslich.

0,0984 g Substanz gaben 16,0 ccm N bei 24° und 751 mm.

	Berechnet für $C_{14}H_{10}O_5N_4$ (M = 314):	Gefunden:
N	17,83	18,01 %.

Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure läßt sich das Kondensationsprodukt wieder in seine Komponenten spalten und der Aldehyd mit Wasserdampf übertreiben.

Versuche:

I. Je 5 g p-Nitrobenzhydrazid wurden in Wasser unter Zusatz von etwas Alkohol gelöst, zu dem einen Ansatz 0,5 g Traubenzucker zugefügt, und beide mit etwas Natron alkalisch gemacht, wodurch sich die Flüssigkeit sofort tief dunkel braunrot färbte.

a) Ansatz ohne Zucker:

Nach mehrwöchigem Stehen bei Zimmertemperatur hatten sich nur ganz geringe Mengen eines braunen, schleimigen Produktes ausgeschieden, die sich nicht abfiltrieren ließen. Die Flüssigkeit wurde mit Essigsäure angesäuert, worauf ein hellbraunes Produkt ausfiel, das unscharf bei 261° schmolz, in Alkohol unlöslich, in Eisessig nur teilweise löslich war.

Spaltungsversuch: Das Produkt wurde mit verdünnter Schwefelsäure übergossen und Wasserdampf durchgeleitet: Die Hydrazinsulfatlösung enthaltende Vorlage blieb vollkommen klar — ein Zeichen, daß kein Aldehyd überging —, und das Produkt im Destillierkolben anscheinend unverändert zurück. Dasselbe war der Fall, wenn es vorher durch Lösen in konzentrierter Schwefelsäure und Ausfällen mit Wasser in feine Verteilung gebracht worden war.

b) Ansatz mit Zucker:

Auch hier hatten sich nach mehrwöchigem Stehen bei Zimmertemperatur nur Spuren eines braunen Produktes ausgeschieden. Beim Ansäuern mit Essigsäure fiel ein voluminöser, schleimiger Körper von rotbrauner Farbe aus, der einem Eisenhydroxyd-Niederschlag ähnlich sah, sich nur mit Mühe abfiltrieren ließ und nach dem Trocknen dunkelbraun gefärbt war. Das Produkt war fast unlöslich in Alkohol, sehr schwer löslich in Eisessig und schmolz zwischen 250°—270°. Beim Spaltungsversuch verhielt es sich wie das aus dem Ansatz ohne Zucker erhaltene: Es ließ sich kein Aldehyd abspalten.

II. Ein weiterer Versuch, bei dem noch 5 Tropfen Hydrazinhydrat zugesetzt worden waren, gab gleichfalls ein negatives Resultat: Nach achtwöchigem Stehen bei Zimmertemperatur hatten sich 0,2 g eines braunroten, schleimigen Produktes ausgeschieden, das nur mit großer Mühe abzufiltrieren war, und das gegen 280° schmolz. In Alkohol und Eisessig war es fast unlöslich. Der Spaltungsversuch verlief gleichfalls negativ. Im Filtrat fiel beim Ansäuern mit Essigsäure ein hellbraunes Produkt aus: Unlöslich in Alkohol, wenig löslich in Eisessig. Schmelzp. 265° (unscharf). Auch dieses ließ sich nicht spalten.

III. Ein letzter Versuch wurde in alkoholischer Lösung ausgeführt: 2 g Hydrazid wurden in 200 ccm Alkohol gelöst und 10 ccm wäßriges Natron (= 0,16 g NaOH) zugefügt. Nach sechswöchigem Stehen bei Zimmertemperatur wurden 0,22 g rotbraunes Produkt abfiltriert, das bei 280° noch nicht schmolz, und das sich auch nicht spalten ließ. Das Filtrat blieb beim Ansäuern mit Essigsäure klar.

C. Versuche mit m-Nitrobenzhydrazid.

m-Nitrobenzoesäureäthylester[1]) wurde auf die gleiche Weise wie die o- und p-Verbindung dargestellt und in einer Ausbeute von 90% der Theorie erhalten.

Das hieraus nach den Angaben von Trachmann[2]) in fast

[1]) Chancel, Ann. Chem. 72, 275 (1849).
[2]) Dies. Journ. [2] 51, 169 (1895).

quantitativer Ausbeute gewonnene m-Nitrobenzhydrazid wurde aus verdünntem Alkohol umkristallisiert.

m-Nitrobenzal-m-Nitrobenzhydrazid,
$C_6H_4(NO_2).CO.NH.N:CH.C_6H_4(NO_2)$.

Äquimolekulare Mengen m-Nitrobenzhydrazid und m-Nitrobenzaldehyd, beide in Alkohol gelöst, werden zusammengegossen. Nach kurzem Schütteln und Zusatz eines Tropfens Salzsäure scheidet sich das Kondensationsprodukt aus. Es stellt einen rein weißen Körper dar, der in Alkohol schwer löslich ist; aus Eisessig umkristallisiert: Schmelzp. 248°. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol stieg der Schmelzpunkt auf 251°.

0,1122 g Substanz gaben 18,4 ccm N bei 26° und 753 mm.

	Berechnet für $C_{14}H_{10}O_5N_4$ (M = 314):	Gefunden:
N	17,83	18,03 %.

Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure läßt sich das Kondensationsprodukt in seine Komponenten spalten und der so entstehende Aldehyd mit Wasserdampf übertreiben.

Versuche:

Je 5 g m-Nitrobenzhydrazid wurden in Wasser, unter Zusatz von etwas Alkohol, gelöst, zu einem der beiden Ansätze 0,5 g Traubenzucker zugefügt und beide mit Natronlauge schwach alkalisch gemacht, worauf sofort eine intensive Braunfärbung eintrat. Nachdem die Ansätze einige Tage lang bei Zimmertemperatur gestanden hatten, begann sich bei beiden ein braunes Produkt auszuscheiden, das sich bei weiterem Stehen allmählich vermehrte.

Nach einigen Wochen wurde das Produkt abfiltriert und zur Spaltung mit verdünnter Schwefelsäure gekocht. Beim gleichzeitigen Durchleiten von Wasserdampf schied sich in der Hydrazinsulfatlösung enthaltenden Vorlage ein schwach gelb gefärbter Körper aus, der nach dem Umkristallisieren aus Benzol durch seinen Schmelzp. 193° als m-Nitrobenzalazin identifiziert wurde. Für dieses wird der Schmelzpunkt in der Literatur etwas verschieden angegeben: Curtius und Lublin[1])

[1]) Ber. 33, 2462 (1900).

fanden 194°, Minnuni und Carta-Satta[1]) 194°—195,5° und neuerdings Knöpfer[2]) 196°—197°. Es war also in beiden Fällen gelungen, m-Nitrobenzaldehyd zu erhalten.

Um das in obigen Ansätzen ausgeschiedene braune Produkt vom Schmelzp. 240° bzw. 243° näher als m-Nitrobenzal-m-Nitrobenzhydrazid zu charakterisieren, wurde es zur Reinigung in Eisessig gelöst, die Lösung mit Tierkohle gekocht, filtriert, und das farblose Filtrat mit Wasser versetzt, worauf das Produkt vollkommen weiß wieder ausfiel. Nach nochmaligem Umkristallisieren aus Eisessig, wurde, übereinstimmend mit dem synthetischen Produkt, der Schmelzp. 248° gefunden. Die Analyse des so gereinigten Körpers lieferte folgende Zahlen:

I. 0,0956 g Substanz (Ansatz ohne Zucker) gaben 15,0 ccm N bei 24° und 759 mm.

II. 0,0500 g Substanz (Ansatz mit Zucker) gaben 8,2 ccm N bei 27° und 760 mm.

	Berechnet für $C_{14}H_{10}O_5N_4$ (M = 314):	Gefunden: I.	II.
N	17,83	17,57	18,10 %.

Quantitative Versuche:

I. a) Versuch mit Zucker:

3,0 g m-Nitrobenzhydrazid wurden in 650 ccm Wasser gelöst, 0,5 g Traubenzucker zugefügt, 10 Tropfen Natronlauge (= 0,2 g NaOH) zugesetzt und der Ansatz bei Zimmertemperatur hingestellt. — Nach 3 Monaten abfiltriert: 0,848 Prod. = 32,6 %. Gespalten: 0,26 g Azin = 21,1 %.

I. b) Derselbe Versuch ohne Zucker:

Nach 3 Monaten abfiltriert: 0,607 g Prod. = 23,3 %. Gespalten: 0,21 g Azin = 17,0 %.

II. Versuch in alkoholischer Lösung:

3,0 g m-Nitrobenzhydrazid in 100 ccm Alkohol; 15 ccm wäßriges Natron (= 0,25 g NaOH). Nachdem die Flüssigkeit einige Tage lang bei Zimmertemperatur gestanden hatte, schieden sich an den Wänden des Gefäßes kleine gelblichgrüne Kristalle ab.

---

[1]) Gazz. chim. ital. 29, II, 477 (1899).

[2]) Mon. 30, 34 (1909).

Nach 10 Wochen wurden die Kristalle von den Wänden mittels eines Glasstabes entfernt und abfiltriert: 0,991 g weißlich-graues, kristallines Pulver, das bei 247° unter Zersetzung schmolz = 38,1%. Gespalten: 0,327 g Azin = 26,5%.

III. Versuche mit stärkerem Natron in wäßriger Lösung:

a) 3,0 g m-Nitrobenzhydrazid in 500 ccm Wasser; 0,9 g festes NaOH (ca. 1 Mol. NaOH auf 1 Mol. Hydrazid).

Nach 41-tägigem Stehen bei Zimmertemperatur abfiltriert: 0,500 g Prod. (Schmelzp. 236°). Gespalten: 0,220 g Azin = 17,8%.

b) 2,09 g m-Nitrobenzhydrazid, 200 ccm Wasser, 2 g NaOH (ca. 5 Mol. NaOH auf 1 Mol. Hydrazid).

Nach dreimonatigem Stehen hatte sich keine nennenswerte Menge eines Produktes ausgeschieden. Die Lösung reduzierte Fehlingsche Lösung sowohl in der Kälte wie in der Wärme nicht mehr: Es war somit kein Hydrazid mehr vorhanden.

Es entsteht also hier (Versuch a) bei Einwirkung von 1 Mol. NaOH auf 1 Mol. Hydrazid auch noch die Benzalverbindung. Bei Anwendung einer noch größeren Menge Natron (Versuch b) scheidet sich kein Produkt mehr aus. Das Hydrazid wird vielmehr vollkommen verseift: im Gegensatz zu Benzhydrazid, wo sich unter gleichen Bedingungen das Azin bildet.

Beim Destillieren von zerkleinerten frischen Blättern der verschiedensten Pflanzen mit Wasserdampf hatten Curtius und Reinke[1]) vor längerer Zeit das Auftreten flüchtiger Aldehyde von der Zusammensetzung $C_8H_{12}O_2$ beobachtet und dieselben aus den Destillaten in Form ihrer schwer löslichen Kondensationsprodukte mit m-Nitrobenzhydrazid von der Formel $C_{15}H_{17}O_4N_3$ isoliert.

Das Filtrat dieser Kondensationsprodukte, das überschüssiges Hydrazid enthielt, färbte sich bei mehrtägigem Stehen mit wenig Alkali dunkelgelb bis tiefrot und lieferte alsdann beim Ansäuern eine meist rötlich-gelbe Substanz, aus der beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure nicht mehr die

[1]) Berichte der deutschen botanischen Gesellschaft 15, 201 (1897).

ursprüngliche reduzierende Blättersubstanz erhalten wurde. Auf Grund von Stickstoffbestimmungen wurden die so in alkalischer Lösung entstehenden Produkte als Osazone, $C_{22}H_{20}O_6N_6$, angesprochen.

Nun enthält aber das aus m-Nitrobenzhydrazid allein beim Stehen der mit wenig Natron versetzten Lösung sich bildende m-Nitrobenzal-m-Nitrobenzhydrazid fast genau die gleiche Menge Stickstoff: für das Osazon, $C_{22}H_{20}O_6N_6$, berechnen sich 18,10%, für m-Nitrobenzal-m-Nitrobenzhydrazid, $C_{14}H_{10}O_5N_4$, 17,83%. Wir vermuten darum, daß unter den genannten Bedingungen der Blätteraldehyd gar nicht in Reaktion tritt, sondern vielmehr einfach das normale Umwandlungsprodukt des m-Nitrobenzhydrazids in alkalischer Lösung erhalten wird. Ob diese Vermutung zutrifft, wird sich erst nach Abschluß weiterer Untersuchungen über die Blätteraldehyde ergeben, die zurzeit im hiesigen Institut in Angriff genommen sind.

D. Versuche mit p-Brombenzhydrazid.

p-Brombenzoesäureäthylester[1]) wurde durch achtstündiges Kochen von p-Brombenzoesäure mit absolutem Alkohol bei Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure (25 g Säure, 50 g absoluter Alkohol, 5 g konzentrierte H_2SO_4) dargestellt und 85% der theoretischen Ausbeute an reinem fraktioniertem Ester erhalten.

p-Brombenzhydrazid wurde aus dem Ester nach den Angaben von Portner[2]) gewonnen.

p-Brombenzal-p-Brombenzhydrazid, $C_6H_4(Br).CO.NH.N:CH.C_6H_4(Br)$.

Kalt gesättigte alkoholische Lösungen äquimolekularer Mengen p-Brombenzhydrazid und p-Brombenzaldehyd werden zusammengegossen. Nach kurzem Schütteln und eventuellem Hinzufügen eines Tropfens Salzsäure scheidet sich das Kondensationsprodukt in kleinen Kriställchen aus. Sehr wenig löslich in heißem Benzol, nur spurenweise in warmem Äther. Durch Umkristallisieren aus siedendem Alkohol werden feine, weiße,

[1]) Errera, Gazz. chim. ital. 17, 211 (1887).
[2]) Dies. Journ. [2] 58, 199 (1898).

filzige Nädelchen erhalten von seidenartigem Aussehen und vom Schmelzp. 232°—233°.

0,1610 g Substanz gaben 10,5 ccm N bei 17° und 755 mm.

	Berechnet für $C_{14}H_{10}ON_2Br_2$ (M = 382):	Gefunden:
N	7,33	7,52 %.

Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird das Kondensationsprodukt wieder in seine Komponenten gespalten; beim gleichzeitigen Durchleiten von Wasserdampf geht der Aldehyd mit diesem über.

p-Brombenzalazin, $C_6H_4(Br).CH:N.N:CH.C_6H_4(Br)$.

Äquimolekulare Mengen von p-Brombenzaldehyd und Hydrazinsulfat, ersterer in Alkohol, letzteres in Wasser gelöst, werden zusammen geschüttelt, worauf sich das Azin ausscheidet. Dieses ist sehr schwer löslich in Alkohol und nur spurenweise in Äther. Aus Benzol kristallisiert die Substanz in prachtvoll glänzenden, zitronengelben Blättern, die bei 209,5°—210° schmelzen.

0,1467 g Substanz gaben 10,1 ccm N bei 18° und 750 mm.

	Berechnet für $C_{14}H_{10}N_2Br_2$ (M = 366):	Gefunden:
N	7,65	7,85 %.

Versuche:

I. In wäßriger Lösung:

Je 5 g p-Brombenzhydrazid wurden in Alkohol gelöst, und diese Lösung in ca. 2 Liter auf ca. 60° erwärmtes, destilliertes Wasser gegossen. Auf diese Weise wurde es erreicht, daß das sonst in Wasser sehr schwer lösliche Hydrazid auch nach dem Erkaltem in Lösung blieb. Zu dem einen Ansatz wurden noch 0,5 g Traubenzucker zugefügt, und beide mit etwas Natron (0,3 g) alkalisch gemacht. Nach einigen Tagen begann sich — zuerst in dem Ansatz, der Zucker enthielt, — ein Produkt auszuscheiden, während sich die Flüssigkeit nur wenig färbte.

Nach achtwöchigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde das ausgeschiedene Produkt abfiltriert: Das mit Zucker erhaltene war gelbbraun gefärbt (Filtrat: gelblichgrün)

und schmolz bei 218°; das in dem Ansatz ohne Zucker entstandene war vollkommen weiß (Filtrat: ganz schwach gelblich) und zeigte den Schmelzp. 229°.

Zur Spaltung wurde das in beiden Ansätzen entstandene Produkt mit verdünnter Schwefelsäure gekocht und gleichzeitig Wasserdampf durchgeleitet: Schon im Kühler wurde der mit dem Wasserdampf übergehende p-Brombenzaldehyd[1]) fest (Schmelzp 57°) und bildete mit dem in der Vorlage enthaltenen Hydrazinsulfat das Azin, das, übereinstimmend mit dem auf synthetische Weise dargestellten, in Alkohol kaum löslich war und, aus Benzol kristallisiert, bei 209° schmolz.

Die nach der Spaltung im Destillierkolben zurückgebliebene klare Flüssigkeit, die als zweites Spaltungsprodukt p-Brombenzhydrazid enthalten mußte, wurde zum Nachweis desselben, nachdem der größte Teil der Säure durch Natron abgestumpft worden war, mit Benzaldehyd ausgeschüttelt. Es schied sich das erwartete Benzal-p-Brombenzhydrazid[2]) aus; dasselbe wurde durch seinen Schmelzpunkt — 235° nach dem Umkristallisieren aus Alkohol — identifiziert.

Es war also sowohl in dem Ansatz ohne Zucker, als auch bei Gegenwart von Glucose, p-Brombenzal-p-Brombenzhydrazid entstanden.

II. Versuche in alkoholischer Lösung:

a) 3,0 g p-Brombenzhydrazid wurden in so viel Alkohol gelöst, daß eine in der Kälte gesättigte Lösung entstand (ca. 200 ccm). Sodann wurden 10 ccm wäßriges Natron (= 0,16 g NaOH) zugefügt, worauf die farblose Lösung in Gelbgrün umschlug, und der Ansatz bei Zimmertemperatur hingestellt. Schon nach vier Tagen hatten sich am Boden des Gefäßes 0,8 g (= 30%) eines weißen, gut kristallisierten Produktes abgeschieden, das bei 232° schmolz, also übereinstimmend mit dem synthetischen p-Brombenzal-p-Brombenzhydrazid.

0,1596 g der aus Alkohol umkristallisierten Substanz gaben 10,4 ccm N bei 19° und 750 mm.

	Berechnet für $C_{14}H_{10}ON_2Br_2$ (M = 382):	Gefunden:
N	7,33	7,39 %.

[1]) Errera, Gazz. chim. ital. **17**, 206 (1887).

[2]) Portner, dies. Journ. [2] **58**, 200 (1898).

Zur weiteren Identifizierung des ausgeschiedenen Produktes wurde dasselbe mit Schwefelsäure gespalten, der Aldehyd mit Wasserdampf übergetrieben und zum Teil mit Hydrazinsulfat kondensiert. Das Kondensationsprodukt schmolz übereinstimmend mit dem auf synthetische Weise erhaltenen bei 209°. Der andere Teil des Aldehyds wurde für sich aufgefangen. Nach dem Trocknen im Exsikkator wurde der Schmelzpunkt statt bei 57° bei ca. 100° gefunden — ein Zeichen, daß teilweise schon Oxydation zur Säure erfolgt war. Um den Aldehyd nun vollkommen in die Säure überzuführen, wurde das Gemisch auf einem Uhrglas auf dem Wasserbad so lange erhitzt, bis der Schmelzpunkt bei 249° konstant wurde; für reine p-Brombenzoesäure wird der Schmelzp. 251° angegeben.[1])

Nach weiterem dreiwöchigen Stehen des von neuem mit 5 ccm wäßrigem Natron (= 0,08 g NaOH) alkalisch gemachten, gelb gefärbten Filtrats schieden sich plötzlich, bei einem heftigen Bewegen der Flüssigkeit, 0,430 g weißes Produkt aus (Schmelzp. 228°) = 16,1%. Gespalten: 0,201 g Azin = 15,7%.

Im ganzen: ca. 46%.

b) 2,0 g p-Brombenzhydrazid wurden in 120 ccm Alkohol gelöst, 5 ccm wäßriges Natron (= 0,08 g NaOH) zugefügt und die Flüssigkeit während zweier Tage auf dem Wasserbad am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen schied sich nichts aus, erst beim darauf folgenden Stehen bei Zimmertemperatur begannen sich nach einigen Tagen kleine, weiße Kristalle an den Wänden des Gefäßes abzuscheiden. — Nach 12 Tagen wurden abfiltriert: 0,626 g Prod. (Schmelzp. 232°—234°) = 35,3%. Gespalten: 0,288 g Azin = 33,8%.

Zu dem neutralen Filtrat wurden weitere 5 ccm wäßriges Natron (= 0,08 g NaOH) zugefügt. Nach weiteren 7 Tagen abfiltriert: 0,341 g weiße Kristalle (Schmelzp. 232°) = 19,2%. Gespalten: 0,155 g Azin = 18,2%.

Beim weiteren Stehen des von neuem alkalisch gemachten Filtrates schied sich nichts mehr aus.

Im ganzen: ca. 54%.

---

[1]) Hübner, Ohly u. Philipp, Ann. Chem. 143, 248 (1867).

III. Versuche mit stärkerem Natron in wäßriger Lösung:

a) 3,0 g p-Brombenzhydrazid, 100 ccm Alkohol und 600 ccm Wasser. 0,6 g festes NaOH (auf 1 Mol. Hydrazid 1 Mol. NaOH).

Die Flüssigkeit färbte sich beim Stehen bei Zimmertemperatur ganz schwach gelb. Nach 30 Tagen abfiltriert: 1,20 g weißes Prod. (Schmelzp. 238°, aus Alkohol kristallisiert) = 45%.

Quantitative Spaltung:

Angewandte Substanz:	Azin aus dem Destillat:
0,333 g	Gef. 0,157 g, Ber. 0,160 g.

Die im Destillierkolben nach dem Übertreiben des Aldehyds mit Wasserdampf zurückbleibende Flüssigkeit gab mit etwas mehr als der berechneten Menge Benzaldehyd geschüttelt:

0,226 g Benzal-p-Brombenzhydrazid. Ber. 0,264 g.

Es war also bei diesem Versuch auch die Benzalverbindung entstanden.

b) Der folgende Versuch zeigt, daß auch bei Einwirkung einer 1prozent. Lösung von Ätznatron sich kein Azin bildet.

3,0 g p-Brombenzhydrazid, 100 ccm Alkohol und 750 ccm Wasser. 8,5 g festes NaOH (1prozent. Lösung; auf 1 Mol. Hydrazid ca. 15 Mol. NaOH). — Nach 13-tägigem Stehen bei Zimmertemperatur abfiltriert: 0,731 g weißes Produkt (Schmelzp. 234°—235°, also Benzalverbindung) = 27,4%.

Nach weiterem Stehen schied sich kein Produkt mehr aus.

c) Es wurde ferner noch ein Versuch mit einer 5prozent. Lösung von Ätznatron gemacht. Es bildete sich hier nur eine minimale Menge eines schmutzig braunen Produktes, das unscharf bei 230° schmolz und somit wahrscheinlich wie in den früheren Versuchen Benzalverbindung war, aber nicht näher untersucht wurde.

E. Versuche mit m-Chlorbenzhydrazid.

m-Chlorbenzoesäureäthylester[1]) wurde, von der m-Amidobenzoesäure ausgehend, gewonnen. Diese wurde mittels der Sandmeyerschen Reaktion in m-Chlorbenzoesäure über-

[1]) Limpricht u. Uslar, Ann. Chem. 102, 262 (1857).

geführt und hieraus durch mehrstündiges Kochen mit salzsäurehaltigem absolutem Alkohol m-Chlorbenzoesäureäthylester in fast quantitativer Ausbeute erhalten. Siedepunkt: 124° bei 21,5 mm.

Die Überführung des Esters in m-Chlorbenzhydrazid geschah nach den Angaben von Förster.[1])

m-Chlorbenzal-m-Chlorbenzhydrazid, $C_6H_4(Cl).CO.NH.N:CH.C_6H_4(Cl)$.

Äquimolekulare Mengen von m-Chlorbenzhydrazid und m-Chlorbenzaldehyd werden, jede für sich, in Alkohol gelöst und die Lösungen zusammengegossen. Nach Hinzufügen eines Tropfens Salzsäure und kurzem Schütteln scheidet sich das Kondensationsprodukt aus. Es ist sehr wenig löslich in Äther, dagegen löslich in Benzol; in Alkohol ist es in der Kälte schwer, bei höherer Temperatur dagegen überaus leicht löslich. Der Körper bildet, aus Alkohol kristallisiert, kleine, weiße Kriställchen, die bei 130° stark zusammensintern und bei 147°—148° schmelzen.

0,1254 g Substanz gaben 10,5 ccm N bei 18° und 758 mm.

	Berechnet für $C_{14}H_{10}ON_2Cl_2$ (M = 293):	Gefunden:
N	9,56	9,58 %.

Das Kondensationsprodukt läßt sich durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wieder in seine Komponenten spalten und der so entstehende Aldehyd mit Wasserdampf übertreiben.

m-Chlorbenzalazin, $C_6H_4(Cl).CH:N.N:CH.C_6H_4(Cl)$.

Fällt beim Schütteln einer wäßrigen Lösung von Hydrazinsulfat mit der äquivalenten Menge m-Chlorbenzaldehyd in gelben Flocken aus. Es ist löslich in Äther und Benzol. Aus Alkohol kristallisiert, bildet es schöne, reingelbe Nädelchen, die bei 143°—144° unzersetzt schmelzen.

0,1714 g Substanz gaben 15,4 ccm N bei 17° und 749 mm.

	Berechnet für $C_{14}H_{10}N_2Cl_2$ (M = 277):	Gefunden:
N	10,11	10,27 %.

[1]) Dies. Journ. [2] 64, 326 (1901).

Versuche:

I. In wäßriger Lösung:

Je 3 g m-Chlorbenzhydrazid wurden unter Zusatz von etwas Alkohol in Wasser gelöst, wozu etwa 1800 ccm Wasser erforderlich waren. Zu einem der Ansätze wurden 0,5 g Traubenzucker zugefügt und beide mit 20 ccm Natronlauge (= 0,33 g NaOH) alkalisch gemacht.

a) Ansatz ohne Zucker:

Nachdem die Lösung einige Tage bei Zimmertemperatur gestanden hatte, färbte sich die Flüssigkeit ganz schwach gelb, während sich ein fast weißes Produkt ausschied. Nach 8 Tagen wurden abfiltriert: 0,50 g Produkt (= 19,4%); das fast farblose Filtrat wurde von neuem mit 10 ccm Natron (= 0,16 g NaOH) alkalisch gemacht. Das abfiltrierte Produkt schmolz unscharf in der Nähe von 150°; es wurde unter Anwendung von Tierkohle aus Alkohol umkristallisiert, worauf es, noch immer unscharf, bei 145° schmolz. Das synthetische m-Chlorbenzal-m-Chlorbenzhydrazid schmilzt nach dem obigen bei 147°—148°.

Zur Spaltung wurde das Produkt mit verdünnter Schwefelsäure gekocht; beim Durchleiten von Wasserdampf ging der Aldehyd mit diesem über, während die Flüssigkeit im Destillierkolben vollkommen klar wurde. Der Aldehyd wurde wie gewöhnlich als Azin isoliert, das, aus Alkohol kristallisiert, übereinstimmend mit dem auf synthetische Weise dargestellten m-Chlorbenzalazin, gelbe Nädelchen vom Schmelzp. 143° bildete.

0,1439 g Substanz gaben 13,5 ccm N bei 24° und 750 mm.

	Berechnet für $C_{14}H_{10}N_2Cl_2$ (M = 277):	Gefunden:
N	10,11	10,38 %.

Nach weiterem Stehen des Ansatzes schieden sich noch aus: 0,621 g weißes Prod. (Schmelzp. 146°) = 24,1%. Gespalten: 0,282 g Azin = 23,1%.

Im ganzen: ca. 43%.

b) Ansatz mit Zucker:

Entwickelte sich ähnlich dem eben beschriebenen.

Das sich zuerst ausscheidende Produkt war gelbbraun gefärbt und teilweise gut kristallisiert; das Filtrat war grünlichgelb.

Nach achtwöchigem Stehen bei Zimmertemperatur abfiltriert: 0,701 g Prod. (Schmelzpunkt unscharf 145°) = 27,2%. Gespalten: 0,270 g Azin = 22,2%.

Nach weiterem Stehen schieden sich, nachdem die Flüssigkeit von neuem alkalisch gemacht worden war, noch 0,595 g weißes Produkt aus (Schmelzp. 146°) = 23,1%. Gespalten: 0,226 g Azin = 18,6%.

Im ganzen: ca. 50%.

II. Versuch in alkoholischer Lösung:

3,0 g m-Chlorbenzhydrazid, 100 ccm Alkohol, 10 ccm Natronlauge (= 0,164 g NaOH).

Die Flüssigkeit färbte sich allmählich beim Stehen bei Zimmertemperatur dunkel orangegelb. — Nach 50 Tagen hatten sich nur wenige weiße Kriställchen abgeschieden. Um das in der Flüssigkeit in Lösung befindliche Benzalprodukt zu bestimmen, wurde dieselbe im Vakuum zur Trockene gedampft, der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, der abgespaltene Aldehyd mit Wasserdampf übergetrieben und mit Hydrazinsulfat zum Azin kondensiert. Um die eventuell gleichzeitig mit übergegangene Säure zu entfernen, wurde das Destillat mit dem ausgeschiedenen Azin ganz schwach alkalisch gemacht.

Ausbeute an Azin: 0,5 g = 41%.

III. Versuche mit stärkerem Natron in wäßriger Lösung:

Die folgenden Versuche zeigen, daß, bei Einwirkung einer größeren Menge Natron, ebenso wie bei den entsprechenden Versuchen mit p-Brombenzhydrazid, die Benzalverbindung entsteht, und nicht, wie beim Benzhydrazid, unter den gleichen Bedingungen, das Azin.

Versuch a):

2,0 g m-Chlorbenzhydrazid in 750 ccm Wasser, unter Zusatz von etwas Alkohol, gelöst; 0,5 g Ätznatron (auf 1 Mol. Hydrazid 1 Mol. NaOH).

Nach vierwöchigem Stehen bei Zimmertemperatur wurden abfiltriert: 0,969 g weißes Prod. (Schmelzp. 146°) = 56,4%. Das Filtrat war fast farblos

Quantitative Spaltung:

Angewandtes Produkt:	Azin aus dem Destillat:	
0,498 g.	Gef. 0,221 g.	Ber. 0,235 g.

Das bei der Spaltung mit verdünnter Schwefelsäure entstandene m-Chlorbenzhydrazid wurde durch Schütteln mit etwas mehr als der berechneten Menge Benzaldehyd in die Benzalverbindung übergeführt:

Gef. 0,379 g Benzal-m-Chlorbenzhydrazid; ber. 0,439 g.

Versuch b):

2,0 g m-Chlorbenzhydrazid, in einem Gemisch von 750 ccm Wasser und 50 ccm Alkohol gelöst, das 8,0 g Ätznatron enthielt (1 prozent. Lösung; auf 1 Mol. Hydrazid 17 Mol. NaOH).

Nach sechstägigem Stehen bei Zimmertemperatur begannen sich kleine, weiße Flöckchen abzuscheiden. Nach 3 Wochen abfiltriert: 0,267 g weißes Prod. (Schmelzp. 125°, unscharf) = 15,5%. Dieses lieferte bei der Spaltung: 0,127 g Azin; berechnet 0,126 g.

Bei weiterem Stehen des Ansatzes schied sich kein Produkt mehr aus.

Ein letzter Versuch mit einer 5 prozent. Natronlösung ergab nur eine ganz minimale Menge eines bei 140° unscharf schmelzenden Produktes von schmutzig brauner Farbe, welches nicht näher untersucht werden konnte.

F. Versuche mit p-Tolylhydrazid.

Die nachstehenden Versuche hat Herr Dr. Rissom ausgeführt.

p-Toluylsäure wurde durch vierstündiges Kochen mit der dreifachen Menge 3 prozent. alkoholischer Salzsäure in ihren Äthylester[1]) übergeführt; dieser destillierte unter 12 mm Druck bei 110° und lieferte mit Hydrazinhydrat das bereits von Stollé und Stevens[2]) näher untersuchte p-Tolylhydrazid.

[1]) Noad, Ann. Chem. **63**, 295 (1847).
[2]) Dies. Journ. [2] **69**, 369 (1904).

p-Tolylal-p-Tolylhydrazid, $C_6H_4(CH_3).CO.NH.N:CH.C_6H_4(CH_3)$.

Wurde durch Schütteln einer wäßrigen Lösung von p-Tolylhydrazid mit der berechneten Menge von frisch destilliertem p-Tolylaldehyd als weiße Kristallmasse erhalten. Das Rohprodukt schmolz bei 199°. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol stieg der Schmelzp. auf 201°—202°.

0,1220 g Substanz gaben 12,4 ccm N bei 19° und 748 mm.

	Berechnet für $C_{16}H_{16}ON_2$ (M = 252):	Gefunden:
N	11,11	11,44 %.

Die Substanz ist in Wasser unlöslich, schwer löslich in kaltem, sehr leicht dagegen in warmem Alkohol und scheidet sich aus der heißen alkoholischen Lösung beim Erkalten größtenteils wieder ab in gut ausgebildeten, zu Büscheln vereinigten, weißen Nadeln.

Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird die Verbindung wieder in ihre Komponenten gespalten.

Versuche:

Nummer des Versuchs:	I.	II.	III.	IV.
p-Tolyhydrazid:	5 g	5 g	5 g	5 g
Traubenzucker:	1 g	1 g	1 g	kein Zucker
Wasser:	490 ccm	434 ccm	500 ccm	467 ccm
Alkali:	11 ccm n-NaOH	66 ccm n-NaOH	2 g calcinierte Soda	33 ccm n-NaOH
Auf 1 Mol. Hydrazid:	ca. $^1/_2$ Mol. NaOH	ca. 2 Mol. NaOH	ca. $^1/_2$ Mol. Na_2CO_3	ca. 1 Mol. NaOH
Färbung:	Sofort gelb, nach 6 Stunden trübe	Nach 4 Stunden grüngelb	—	—
Niederschlag nach 24 Stdn.:	Eben sichtbar	Gering	Gering	Gering
Erste Filtration nach 5 Wochen:	0,7 g hellgrau, vom Schmelzpunkt 193°; Filtrat hellgelb	1,3 g hellgrau, vom Schmelzpunkt 200°; Filtrat rotgelb	0,5 g hellgrau, vom Schmelzpunkt 190°; Filtrat hellgelb	1,0 g hellgrau, vom Schmelzpunkt 198°; Filtrat rotgelb

Nummer des Versuchs:	I.	II.	III.	IV.
Zweite Filtration nach 1 Jahre:	0,6 g hellbraun, vom Schmelzp. 192; Filtrat orangegelb, ganz schwach alkal.	0,1 g hellgelb, vom Schmelzpunkt 156°; Filtrat citronengelb, stark alkalisch	0,8 g hellbraun, vom Schmp. 192°; Filtrat orangegelb, stark alkalisch	0,3 g gelb, vom Schmp. 145°; Filtrat orangegelb, stark alkalisch
Gesamtausbeute:	1,3 g = 30,9 %	1,4 g = 33,3 %	1,3 g = 30,9 %	1,3 g = 30,9 %
Filtrat:	Vereinigte Filtrate von Versuch I, II, III und IV mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert: 4,4 g eines hellgrauen Niederschlags vom Schmelzp. 177°.			

Der bei obigen Versuchen erhaltene Niederschlag vom Schmelzp. 192°—200° war schwach bräunlich gefärbt und wurde zur Reinigung zweimal aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert. Die so erhaltenen rein weißen, zu Büscheln vereinigten Nadeln schmolzen bei 204°—205°.

0,2095 g Substanz gaben 20,9 ccm N bei 20° und 755 mm.

	Berechnet für $C_{16}H_{16}ON_2$ (M = 252):	Gefunden:
N	11,11	11,34 %.

Die Verbindung besitzt also die Zusammensetzung des erwarteten p-Tolylal-p-Tolylhydrazids und zeigte, abgesehen von dem um ca. 2° höheren Schmelzpunkt, alle Eigenschaften der nach dem vorigen aus p-Tolylaldehyd und p-Tolylhydrazid gewonnenen Substanz.

Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure ging mit den Wasserdämpfen p-Tolylaldehyd über, der im Destillat in Form seines bereits bekannten Azins nachgewiesen wurde; letzteres schmolz bei 157°, während Bouveault[1]) und Hanzlik und Bianchi[2]) 154° fanden. Ein quantitativ durchgeführter Versuch lieferte folgende Zahlen:

Angewandte Substanz:	Azin aus dem Destillat:
0,5925 g Rohprodukt	Gef. 0,241 g. Ber. 0,277 g.

Aus der zurückbleibenden schwefelsauren Lösung schied sich beim Erkalten eine graue, pulverige Substanz in geringer Menge aus; diese besaß saure Eigenschaften, war in Alkalien

[1]) Bull. soc. chim. [3] 17, 368 (1897).
[2]) Ber. 32, 1286 (1899).

löslich, fiel beim Ansäuern unverändert wieder aus und schmolz bei 176°. Das Filtrat gab beim Schütteln mit Benzaldehyd Benzal-p-Tolylhydrazid, das nach dem Umkristallisieren aus Alkohol entsprechend den Angaben von Stollé und Stevens[1]) bei 235° schmolz.

Das obige bei 176° schmelzende Produkt wurde als p-Toluylsäure erkannt, die rein bei 180° schmilzt und ihre Entstehung einem weiter gehenden Zerfall des zunächst gebildeten p-Tolylhydrazids verdankt.

Auch der aus den vereinigten Filtraten der Versuche I, II, III und IV beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure abgeschiedene Körper vom Schmelzp. 177° bestand im wesentlichen aus p-Toluylsäure. Zur Reinigung wurde das hellgraue Produkt in verdünntem Ammoniak gelöst, von geringen Mengen ungelöster Substanz abfiltriert und durch Ansäuern mit verdünnter Salzsäure wieder gefällt. Der so erhaltene, dichte, weiße Niederschlag schmolz nunmehr bei 179°. Das angewandte p-Tolylhydrazid wird also in der verdünnten alkalischen Lösung zum Teil zu p-Toluylsäure und Hydrazin verseift.

Bei den Versuchen II und IV mit stärkerem Natron wurde zunächst p-Tolylal-p-Tolylhydrazid vom Schmelzp. 200° bzw. 198° erhalten, dann aber nach einjährigem Stehen eine geringe Menge eines bedeutend niedriger, schon bei 156° bzw. 145° schmelzenden, hellgelben Produktes; sehr wahrscheinlich stellt letzteres p-Tolylalazin dar, das in reinem Zustand bei 157° schmilzt.

Auch p-Tolylhydrazid dürfte somit, gleich Benzhydrazid, bei längerem Stehen mit stärkerem Alkali das entsprechende Azin liefern.

G. Versuche mit o-Amidobenzhydrazid (Anthranilsäurehydrazid).

(Ausgeführt von Herrn Dr. **Rissom**.)

Zur Darstellung von Anthranilsäureäthylester wurden 40 g Anthranilsäure mit der vierfachen Menge 5prozent. alkoholischer Salzsäure versetzt, die zur Bildung des Esterchlor-

[1]) Dies. Journ. [2] **69**, 371 (1904).

hydrats erforderlichen Menge Chlorwasserstoffgas (11 g HCl) eingeleitet und die Mischung darauf 6 Stunden lang unter Rückfluß gekocht. Ausbeute an salzsaurem Anthranilsäureäthylester: 44 g entsprechend 74,8%. Schmelzp. 115°—120°, während Kolbe[1]) 170° angibt. Aus dem salzsauren Salz wurde durch Behandlung mit Wasser der freie Anthranilsäureäthylester bereitet, mit Äther aufgenommen und die ätherische Lösung nach dem Schütteln mit Sodalösung, Waschen mit Wasser und Trocknen über Chlorcalcium im Vakuum fraktioniert; Siedep. 145°—147° bei 15 mm. E. und H. Erdmann[2]) fanden 136°—137° bei 13,5 mm.

o-Amidobenzhydrazid wurde aus dem Äthylester durch Kochen mit Hydrazinhydrat gewonnen: 16,5 g Ester gaben bei achtstündigem Kochen mit 8 g Hydrazinhydrat (ber. 5 g) 12 g Hydrazid, entsprechend 79,5%. Thode[3]) erhielt unter Anwendung von Anthranilsäuremethylester und 50prozent. Hydrazinhydrat nur 10% Ausbeute und gibt den Schmelzpunkt zu 123° an, während obige Substanz bei 121° schmolz in Übereinstimmung mit Finger[4]), der o-Amidobenzhydrazid auf anderem Wege, aus Anthranilcarbonsäure und Hydrazinhydrat, zuerst dargestellt hat.

o-Amidobenzal-o-Amidobenzhydrazid,
$C_6H_4(NH_2).CO.NH.N:CH.C_6H_4(NH_2)$.

o-Amidobenzaldehyd wurde aus käuflichem o-Nitrobenzaldehyd nach den Angaben von Friedländer und Göhring[5]) dargestellt durch Reduktion von je 3 g o-Nitrobenzaldehyd mit einer konzentrierten Lösung von 50 g Eisenvitriol und so viel Ammoniak, daß die Flüssigkeit schwachen Geruch darnach zeigte, bei 90°—100°. Ausbeute: 1,9 g, entsprechend 79%.

Frisch dargestellter o-Amidobenzaldehyd wurde in wenig warmem Wasser gelöst und mit der konzentrierten heißen Lösung der berechneten Menge o-Amidobenzhydrazid vermischt. Beim Erkalten schied sich das Kondensationsprodukt in Form

[1]) Dies. Journ. [2] **30**, 474 (1884).
[2]) Ber. **32**, 1216 (1899).
[3]) Dies. Journ. [2] **69**, 93 (1904).
[4]) Daselbst **48**, 93 (1893).
[5]) Ber. **17**, 456 (1884).

brauner, glänzender Prismen aus. Das Rohprodukt schmolz bei 180°; durch wiederholtes Umkristallisieren aus heißem Alkohol stieg der Schmelzpunkt auf 188°—189°.

Die Substanz ist schwer löslich in Äther, leicht löslich in heißem Benzol, Chloroform und Alkohol; aus der alkoholischen Lösung erhält man beim Erkalten hellbraune, zu Warzen vereinigte, zarte Nädelchen.

0,1319 g Substanz gaben 26,3 ccm N bei 24° und 756 mm

	Berechnet für $C_{14}H_{14}ON_4$ (M = 254):	Gefunden:
N	22,05	22,13 %.

Versuche:

Nummer des Versuchs:	I.	II.	III.
o-Amidobenzhydrazid:	5 g	5 g	5 g
Traubenzucker:	1 g	1 g	ohne Zucker
Wasser:	489 ccm	434 ccm	489 ccm
Alkali:	11 ccm n-NaOH	66 ccm n-NaOH	11 ccm n-NaOH
Auf 1 Mol. Hydrazid:	1/3 Mol. NaOH	2 Mol. NaOH	1/3 Mol. NaOH
Farbe der Lösung:	Lösungen färben sich schnell rot, nach wenigen Tagen dunkel		
Erste Filtration nach 1 Jahre:	0,4 g schwarzes, körniges Produkt vom Schmp. 178°; klares, blutrotes Filtrat	0,5 g schwarzes, körniges Produkt vom Schmp. 174°; trübes, schwarzbraunes Filtrat	0,1 g schwarzbraunes Produkt vom Schmp. 170°; schwachtrübes, dunkelrotes Filtrat
Zweite Filtration nach 2 Jahren:	0,15 g braunes Pulver vom Schmelzp. 170°; Filtrat nicht mehr alkalisch	0,4 g gelbbraunes Produkt vom Schmelzp. 230°; Filtrat stark alkalisch	0,1 g schwarzes Pulver vom Schmelzp. 169°; Filtrat nicht mehr alkalisch
Bei weiterem Stehen:	Keine Abscheidung mehr		
Gesamtausbeute:	0,55 g = 13,1 %	0,9 g = 21,4 %	0,2 g = 4,7 %

Die erhaltenen Produkte vom Schmelzp. 169°—178° zeigten annähernd den gleichen Schmelzpunkt, wie das nach obigem auf anderem Wege bereitete, rohe o-Amidobenzal

o-Amidobenzhydrazid. Die Substanz wurde durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure gespalten; aus der darauf mit Soda neutralisierten Lösung konnte o-Amidobenzaldehyd, wenn auch nur in geringer Menge, mit Wasserdampf übergetrieben und im Destillat mit Hydrazinhydrat als Azin charakterisiert werden. Dieses besaß in rohem Zustand den Schmelzp. 219° bis 224°, während eine zum Vergleich aus o-Amidobenzaldehyd und Hydrazinhydrat dargestellte Probe bei 234° schmolz; nach dem Umkristallisieren aus Alkohol fanden Gabriel und Leupold[1]) den Schmelzpunkt des o-Amidobenzalazins bei 243°.

Die bei Versuch II nach zweijährigem Stehen abgeschiedene, aber nicht näher untersuchte Substanz vom Schmelzp. 230° ist vermutlich gleichfalls als o-Amidobenzalazin zu betrachten, so daß also auch hier mit stärkerem Alkali neben der Benzalverbindung das Azin entstehen dürfte.

H. Versuche mit o-Oxybenzhydrazid (Salicylsäurehydrazid).

(Ausgeführt von Herrn Dr. Rissom.)

Nach dem Verfahren von E. Fischer und Speyer[2]) wurde Salicylsäure in ihren Äthylester übergeführt und aus letzterem durch Einwirkung von Hydrazinhydrat das bereits von Struve und Radenhausen[3]) aus Salicylsäuremethylester dargestellte o-Oxybenzhydrazid in einer Ausbeute von 73% erhalten.

o-Oxybenzal-o-Oxybenzhydrazid, $C_6H_4(OH).CO.NH.N:CH.C_6H_4(OH)$.

Eine Lösung von o-Oxybenzhydrarid in heißem Alkohol wird in viel Wasser eingegossen und die klare Flüssigkeit mit der berechneten Menge Salicylaldehyd längere Zeit geschüttelt. Der entstehende gelbliche, filzige Niederschlag schmolz nach dem Umkristallisieren aus Eisessig bei 277°.

0,1544 g Substanz gaben 14,7 ccm N bei 20° und 766 mm.

	Berechnet für $C_{14}H_{12}O_2N_2$ (M = 256):	Gefunden:
N	10,94	10,93 %.

[1]) Ber. 31, 2187 (1898). [2]) Ber. 28, 3254 (1895).
[3]) Dies. Journ. [2] 52, 239 (1895).

Die Substanz ist in warmem Alkohol schwer löslich, leichter in siedendem Eisessig oder Essigester; Äther, Benzol, Chloroform und Ligroin nehmen auch beim Kochen nur sehr wenig davon auf.

Beim Destillieren mit verdünnter Schwefelsäure wird Salicylaldehyd abgespalten; da die Substanz von Wasser nur schwer benetzt wird, fällt man dieselbe vorher zweckmäßig aus ihrer Lösung in Natronlauge mit Schwefelsäure in fein verteilter, leichter angreifbarer Form aus. Das Destillat gab, mit Hydrazinsulfatlösung geschüttelt, das bereits bekannte o-Oxybenzalazin, für das in Übereinstimmung mit Cajar[1]), Borsche[2]) und Knöpfer[3]) ein Schmelzpunkt von 213° beobachtet wurde.

Versuch I:

Da das Hydrazid in kaltem Wasser schwer löslich ist, wurde zu diesem und den übrigen Ansätzen eine alkoholisch-wäßrige, 1prozent. Hydrazidlösung angewandt; die Substanz wurde in warmem Alkohol gelöst und diese Lösung sodann in die angegebene Menge Wasser eingegossen.

5 g o-Oxybenzhydrazid in 50 ccm Alkohol, 1 g Traubenzucker in 440 ccm Wasser, 11 ccm n-NaOH (auf 1 Mol. Hydrazid $^1/_3$ Mol. NaOH). Die Mischung färbte sich am gleichen Tage rot, blieb aber zunächst klar; erst nach mehreren Monaten begann die Abscheidung eines dunkelbraunen Pulvers.

Nach einjährigem Stehen wurde die trübe, braune, mit einer leichten Haut überzogene, nicht mehr alkalisch reagierende Flüssigkeit abfiltriert: 1,7 g dunkelbraunes Pulver vom Schmelzp. 238°. Zur Spaltung wurde dasselbe mit konzentrierter Schwefelsäure angerieben, in wenig Wasser eingegossen und mit Dampf destilliert; erhalten 0,17 g Azin = 8,6%. Aus der schwefelsauren Lösung fiel beim Erkalten ein schwarzes, körniges Pulver (0,17 g) aus, das bei 260° schmolz, aber bei erneuter Behandlung mit Schwefelsäure keinen Aldehyd mehr lieferte.

Das Filtrat gab beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure einen dunkel gefärbten, pulverigen Niederschlag vom

[1]) Ber. 31, 2807, Anm. (1898).
[2]) Ber. 34, 4300 (1901).
[3]) Wien. Mon. 30, 32 (1909).

Schmelzp. 211°; bei der Spaltung wurden nur Spuren von Aldehyd daraus erhalten. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle stieg der Schmelzpunkt auf 218°; aus dem so gereinigten Produkt ließ sich kein Aldehyd mehr abspalten.

Versuch II:

5 g o-Oxybenzhydrazid in 50 ccm Alkohol, 1 g Traubenzucker in 450 ccm Wasser, 1 g calcinierte Soda (auf 1 Mol. Hydrazid ca. $^1/_3$ Mol. Na_2CO_3). Nach mehrstündigem Stehen färbte sich die Mischung wie bei Versuch I rot; nach einem Jahre wurde der schwammige Niederschlag von der inzwischen dunkel gewordenen, nicht mehr alkalischen Flüssigkeit abfiltriert: 1,3 g dunkelbraunes Pulver vom Schmelzp. 234°. Gespalten: 0,19 g Azin = 9,6%.

Der aus dem Filtrat mit Schwefelsäure abgeschiedene Körper besaß den gleichen Schmelzp. 211° und dieselben Eigenschaften, wie die bei Versuch I erhaltene Substanz.

Versuch III (ohne Zucker):

5 g o-Oxybenzhydrazid in 50 ccm Alkohol, 417 ccm Wasser, 33 ccm n-NaOH (auf 1 Mol. Hydrazid 1 Mol. NaOH). Hellgrauer, kristallinischer Niederschlag; die Reaktion der darüberstehenden dunkelroten Lösung war nach Ablauf eines Jahres noch alkalisch.

Der Niederschlag (0,4 g) war in warmer, konzentrierter Schwefelsäure glatt mit hellgelber Farbe löslich und schmolz bei 273°; derselbe war also bei freilich geringerer Ausbeute bedeutend reiner, als die bei Versuch I und II erhaltenen Produkte. Die Spaltung ergab 0,08 g Azin = 4,1%.

Das alkalische Filtrat lieferte beim Ansäuern mit Schwefelsäure 0,8 g eines gelbbraunen Pulvers vom Schmelzp. 222°; dieses spaltete mit kochender, verdünnter Schwefelsäure viel Aldehyd ab. Schmelzpunkt nach dem Umkristallisieren aus Alkohol: 235°.

Versuche mit stärkerem Alkali wurden nicht angestellt.

I. Versuche mit p-Methoxybenzhydrazid (Anissäurehydrazid).

(Ausgeführt von Herrn Dr. **Rissom.**)

Anissäurehydrazid, $C_6H_4(OCH_3).CO.NH.NH_2$.

Der zur Darstellung nötige Anissäureäthylester[1]) wurde aus Anissäure durch fünfstündiges Kochen mit der vierfachen Menge 4prozent. alkoholischer Schwefelsäure bereitet; die Ausbeute an konstant bei 261°—262° siedendem Ester betrug 72%.

25,5 g Anissäureäthylester wurden mit 11 g Hydrazinhydrat (ber. 7 g) 5 Stunden lang unter Rückfluß gekocht. Aus der homogenen Flüssigkeit schieden sich beim Erkalten große Nadeln ab; diese wurden abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und getrocknet. Ausbeute 16 g; durch nochmaliges 4stündiges Erhitzen der Mutterlauge wurden weitere 1,7 g gewonnen. Die Gesamtausbeute betrug somit 17,7 g, entsprechend 75,3%. Das Rohprodukt schmolz bei 136°. In Alkohol ist die Substanz schon in der Kälte leicht löslich, etwas schwerer in siedendem Wasser, von dem etwa 3 Teile zur Lösung erforderlich sind; beim Erkalten der heiß gesättigten wäßrigen Lösung scheidet sie sich größtenteils wieder ab in Form langer, farbloser, seidenglänzender Nadeln, die bei der gleichen Temperatur, wie das Rohprodukt, bei 136° schmelzen.

0,2273 g Substnz gaben 34 ccm N bei 21° und 758 mm.

	Berechnet für $C_8H_{10}O_2N_2$ (M = 166):	Gefunden:
N	16,87	16,91 %.

Anisal-Anissäurehydrazid, $C_6H_4(OCH_3).CO.NH.N:CH.C_6H_4(OCH_3)$.

Entsteht als farbloser Niederschlag beim Schütteln der wäßrigen Lösung von Anissäurehydrazid mit der berechneten Menge Anisaldehyd. Die Substanz ist in kaltem Alkohol schwer, in heißem dagegen leicht löslich; aus der heißen alkoholischen Lösung wurden beim Erkalten filzige Nadeln erhalten, die bei 171° schmolzen.

---

[1]) Cahours, Ann. Chem. 56, 310 (1845).

0,1713 g Substanz gaben 15,3 ccm N bei 23° und 757 mm.

	Berechnet für $C_{16}H_{16}O_3N_2$ (M = 284):	Gefunden:
N	9,86	9,98 %

Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird die Verbindung wieder in die Komponenten gespalten.

Versuche:

Nummer des Versuchs:	I.	II.	III.
Anissäurehydrazid:	5 g	1 g	2,5 g
Traubenzucker:	1 g	0,2 g	ohne Zucker
Wasser:	490 ccm	100 ccm	245 ccm
Alkali:	20 ccm n-NaOH	0,15 g calcinierte Soda	5 ccm n-NaOH
Auf 1 Mol. Hydrazid:	ca. $^1/_3$ Mol. NaOH	ca. $^1/_4$ Mol. Na_2CO_3	ca. $^1/_2$ Mol. NaOH
Nach 2 Tagen:	Gasbläschen und geringer Niederschlag	Gasbläschen und geringer Niederschlag	—
Nach 1 Jahre filtriert:	1,2 g braunes Produkt vom Schmelzpunkt 160°; Filtrat rotgelb	Ganz geringer, körniger Niederschlag; Filtrat wenig gefärbt	0,4 g hellbraunes Produkt vom Schmp. 162°; Filtrat kaum gefärbt
Ausbeute:	28,0 %	—	18,7 %

Zur Identifizierung des erhaltenen Produktes vom Schmelzp. 160°—162° mit Anisal-Anissäurehydrazid wurde dasselbe in kalter, konzentrierter Schwefelsäure gelöst, die tief dunkelrote Lösung in Wasser eingegossen und dann die Mischung längere Zeit mit Wasserdampf destilliert.

Der übergehende Anisaldehyd wurde in Hydrazinsulfatlösung aufgefangen; das so erhaltene Anisalazin schmolz entsprechend den Angaben von Knöpfer[1]) bei 168° zu einer trüben Flüssigkeit, die erst bei 180° plötzlich klar wurde,[2]) genau wie ein auf anderem Wege dargestelltes Vergleichspräparat.

[1]) Wien. Mon. 30, 32 (1909).

[2]) Vergl. dazu: Bredig u. Schukowsky, Ber. 37, 3422 (1904).

Angewandte Substanz:	Azin aus dem Destillat:	
1 g Rohprodukt.	Gef. 0,3 g.	Ber. 0,47 g.

Aus der schwefelsauren Lösung fielen beim Erkalten 0,03 g einer dunkel gefärbten Substanz aus, die bei 162° schmolz und somit vermutlich aus unverändertem Anisal-Anissäurehydrazid bestand.

Die Filtrate der obigen Versuche I, II und III wurden vereinigt und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert; der so erhaltene gelbliche Niederschlag lieferte beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure keinen Anisaldehyd und schmolz bei 176°. Die Substanz war in Alkohol in der Wärme sehr leicht, in Wasser schwer löslich; die wäßrige Lösung reagierte stark sauer. Beim Umkristallisieren aus heißem Wasser wurden gelblich gefärbte, lange Nadeln erhalten vom Schmelzp. 184°; dieselben waren stickstofffrei, in Soda leicht löslich und wurden als Anissäure erkannt.

Die Einwirkung stärkeren Alkalis auf Anissäurehydrazid wurde noch nicht untersucht.

Kurze Übersicht über die erhaltenen Resultate.

Zur Umwandlung von Benzhydrazid in Benzalbenzhydrazid ist die Gegenwart von Alkali unentbehrlich.

Unter den gewählten Versuchsbedingungen wird ungefähr die Hälfte des Hydrazids in die Benzalverbindung übergeführt; der andere Teil wird zum Alkalisalz der Säure verseift. — Die Anwesenheit kleiner Mengen von Glucose beschleunigt die Bildung der Benzalverbindung in der ersten Zeit des Verlaufs des Prozesses; auch die Endausbeute wird unter gewissen Bedingungen um wenige Prozente erhöht.

Die Überführung des Hydrazids in die Benzalverbindung wird nicht nur durch Ätznatron bewirkt, sondern auch durch Ammoniak, Hydrazinhydrat oder Soda, dagegen nicht durch Natriumacetat. Benutzt man Hydrazinhydrat als Alkali, so wird erst nach 4 Monaten eine ganz minimale Menge Benzalprodukt erhalten, dessen Bildung vielleicht nur auf die Wirkung des vom Zerfall des Hydrazins herrührenden Ammoniaks zurückzuführen ist.

Bei Gegenwart geringer Mengen Ätznatron ist die Ausscheidung der Benzalverbindung bei 20° und 40° nach ca. 3 Monaten beendigt, bei 70° in ca. 2 Monaten; in ammoniakalischer Lösung nach etwa 6 Monaten.

Erhöhung der Temperatur begünstigt die Bildung des Benzalproduktes nicht; es überwiegt dann stark die Verseifung.

Auch in alkoholischer Lösung findet die Umwandlung des Hydrazids in die Benzalverbindung statt, und zwar in etwas besserer Ausbeute, als in wäßriger Lösung.

Bei Einwirkung einer äquimolekularen Menge Ätznatron (1prozent. Lösung) auf Benzhydrazid bildet sich kein Benzalbenzhydrazid, sondern Benzalazin. Das gleiche ist der Fall bei Anwendung größerer Mengen Ätznatron, wobei jedoch die Verseifung des Hydrazids wieder stark überwiegt.

Die Umwandlung des Hydrazids in die entsprechende Benzalverbindung findet auch bei anderen Säurehydraziden statt, und zwar sowohl in wäßriger, als auch in alkoholischer Lösung.

Es wurden erhalten:

m-Nitrobenzal-m-Nitrobenzhydrazid, p-Brombenzal-p-Brombenzhydrazid, m-Chlorbenzal-m-Chlorbenzhydrazid, p-Tolylal-p-Tolylhydrazid, o-Amidobenzal-o-Amidobenzhydrazid, o-Oxybenzal-o-Oxybenzhydrazid und p-Methoxybenzal-p-Methoxybenzhydrazid.

Es wurden nicht erhalten:

o-Nitrobenzal-o-Nitrobenzhydrazid und p-Nitrobenzal-p-Nitrobenzhydrazid.

Experimentell abgeschlossen, Heidelberg, August 1903.

101. Diammoniumhexafluosilicat, $(N_2H_5)HSiF_6$, und Diammoniumhexafluotitanat, $(N_2H_5)_2TiF_6 + 2H_2O$[1]);

von

E. Ebler und **E. Schott.**

Wir beschrieben früher[2]) das Hexafluosilicat und das Hexafluotitanat des Hydroxylamins, $(NH_4O)_2SiF_6 + 2H_2O$ und $(NH_4O)_3TiF_6$, und wollen im nachfolgenden über zwei ähnliche Salze des Hydrazins berichten.

1. Diammoniumhexafluosilicat, $(N_2H_5)HSiF_6$.

Vermischt man etwa 50-prozent. wäßrige Lösungen von Hydrazinhydrat mit etwa 20-prozent. wäßrigen Lösungen reiner Kieselfluorwasserstoffsäure in solchem Mengenverhältnis, daß auf 1 Mol. Hydrazin 1 Mol. Kieselfluorwasserstoffsäure kommt, und versetzt diese wäßrige Mischung mit dem etwa fünffachen Volumen Alkohol, so fällt sofort in fast theoretischer Ausbeute das wasserfreie Hydrazinsalz der Kieselfluorwasserstoffsäure in reinem feinkristallinischem Zustande aus. Das Salz wird abgesaugt, mit absolutem Alkohol ausgewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

Das Salz ist in Wasser leicht, in Äthyl- und Methylalkohol dagegen schwer löslich. Es schmilzt bei 186° unter Zersetzung. Das Salz hat die Zusammensetzung $(N_2H_5)HSiF_6$, ist also ein Analogon des gewöhnlichen Hydrazinsulfats, $(N_2H_5)HSO_4$, und ist neben dem Baryumhexafluosilicat, $BaSiF_6$, das einzige kristallwasserfrei kristallisierende Salz der Kieselfluorwasserstoffsäure mit zweisäurigen Basen.[3])

Zur Bestimmung des Stickstoffs bedienten wir uns der von dem einen[4]) von uns angegebenen Methode, welche auf

---

[1]) Vergl. E Schott, Beiträge zur Kenntnis des Hydroxylamins und Hydrazins. Inaug.-Dissert.. Heidelberg 1908. S. 60—64.

[2]) E. Ebler u. E. Schott, Dies. Journ. [2] 78, 338 (1908).

[3]) P. Groth, Chemische Kristallographie. 1. Bd. Leipzig 1906. S. 548 u. f.

[4]) E. Ebler, Habilitationsschrift. Heidelberg, 1905. S. 32 u. f.

der Oxydation des Hydrazins zu Stickstoff durch Jod in mineralsaurer Lösung beruht; die Oxydation wird im Kohlensäurestrome vorgenommen, der entwickelte Stickstoff über Kalilauge aufgefangen und in der üblichen Weise zur Messung gebracht.

	I.	II.
Angewandte Substanz:	0,3826 g	0,2484 g
Entwickelter Stickstoff:	45,1 ccm	35,3 ccm
Temperatur:	16°	21°
Barometerstand:	744 mm	757 mm
Dies ergibt:	15,6 %	16,1 % Stickstoff

$(N_2H_5)HSiF_6$ erfordert: 15,88 % Stickstoff.

Zur Kontrolle bestimmten wir den Stickstoff auch nach der von E. Rimini[1]) und dem einen[2]) von uns angegebenen Methode, nach welcher das Hydrazin mit natronalkalischer Quecksilberoxydemulsion oxydiert und der dabei entwickelte Stickstoff in bequemer Weise in einem Azotometer, Nitrometer, Ureometer oder in einer direkt mit dem Reaktionsgefäß verbundenen Hempelschen Bürette gemessen wird. Diese Bestimmungen hatten folgendes Ergebnis:

	I.	II.
Angewandte Substanz:	0,1833 g	0,2302 g
Entwickelter Stickstoff:	25,9 ccm	32,2 ccm
Temperatur:	24°	21°
Barometerstand:	741 mm	739 mm
Dies ergibt:	15,4 %	15,5 % Stickstoff

$(N_2H_5)HSiF_6$ erfordert: 15,88 % Stickstoff.

Zur Bestimmung der Kieselfluorwasserstoffsäure benutzten wir die Unlöslichkeit des Kaliumhexafluosilicates in 50-prozent. Alkohol. Die Analyse wurde in der Weise ausgeführt, daß zu einer abgewogenen Menge des Salzes in konzentriert wäßriger Lösung dasselbe Volumen Alkohol gegeben wurde, wodurch keine Fällung eintrat. Aus dieser Flüssigkeit wurde durch einen Überschuß einer Lösung von reinem Chlorkalium in 50-prozent. Alkohol in der Kälte das Kaliumsilicofluorid gefällt. Der Niederschlag, welcher infolge der gleichen Lichtbrechung mit der Lösung zunächst kaum sichtbar ist, setzte

[1]) Gazz. Chim. Ital. **34**, 224, 1 (1904); Rend. Accad. Lincei. [5] 12, 376 (Sitzung vom 8. Nov. 1903).

[2]) E. Ebler, Habilitationsschrift, Heidelberg, 1905, S. 50.

sich nach etwa drei Stunden gut ab, und wurde nach dieser Zeit auf einem bei 108° bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Filter abfiltriert, mit 50-prozent. Alkohol ausgewaschen, dann bei 108° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, mit Filter gewogen und als K_2SiF_6 in Rechnung gebracht. Diese Analysen ergaben:

	I.	II.
Angewandte Substanz:	0,2381 g	0,2593 g.
Gewogenes K_2SiF_6:	0,2936 g	0,3218 g
Dies entspricht:	63,9 %	64,2 % H_2SiF_6
$(N_2H_5)HSiF_6$ erfordert:	64,68 % H_2SiF_6.	

Das Salz schmilzt unter Zersetzung und zerfällt auch bei der trockenen Destillation im Vakuum in Siliciumfluorid und Diammoniumdifluorid. Eine Abspaltung von Flußsäure findet dabei im trockenen Apparat in wesentlichen Mengen nicht statt, und wenn manchmal etwas Flußsäure entsteht, so ist dies einer geringen Zersetzung des Siliciumfluorids zuzuschreiben, denn das Diammoniumdifluorid sublimiert, wie schon Curtius und Schulz[1]) vermuteten, unzersetzt. Wir überzeugten uns davon durch folgenden Versuch:

Reines Hydrazinbifluorid wurde nach Curtius und Schulz aus einem wäßrigen Gemisch von Hydrazinhydrat und Flußsäure im Verhältnis 1 Mol. N_2H_4 zu 2 Mol. HF durch Alkohol ausgefällt, ausgewaschen und getrocknet. Das trockene Produkt wurde in zwei übereinander gestülpten Platinschalen umsublimiert und dabei etwa 80 % der angewandten Bifluoridmenge als kristallinisches Sublimat erhalten, welches sich ebenfalls als aus Hydrazinbifluorid bestehend erwies. Der Hydrazingehalt wurde nach Stollé[2]) durch Titration mit $^1/_{10}$-n-Jodlösung ermittelt:

Angewandte Substanz:	0,0350 g
Verbrauchte $^1/_{10}$-n-Jodlösung:	19,5 ccm
Dies entspricht:	44,7 % N_2H_4
$N_2H_4 . 2\,HF$ erfordert:	44,45 „ „ .

2. Diammoniumhexafluotitanat, $(N_2H_5)_2TiF_6 + 2\,H_2O$.

Dieses Salz ist im Gegensatz zu dem soeben beschriebenen kieselfluorwasserstoffsauren Hydrazin ein Analogon des

[1]) Dies. Journ. [2] 42, 553 (1890). [2]) Daselbst 66, 332 (1902).

von Curtius[1]) beschriebenen Diammoniumsemisulfats (neutralen Hydrazinsulfats) $(N_2H_5)_2SO_4$.

Zur Darstellung des Salzes wurde Titansäure in dem der Gleichung:

$$TiO_2 + 6\,HF = H_2TiF_6 + 2\,H_2O$$

entsprechenden Verhältnis unter Kühlung in rauchender Flußsäure aufgelöst und diese Lösung nach dem Verdünnen mit demselben Volumen Wasser filtriert. Zu dem Filtrat wurde tropfenweise unter Külung so lange eine etwa 50-prozent. wäßrige Hydrazinhydratlösung gegeben, bis die Flüssigkeit gegen Lackmus gerade alkalisch reagierte. Durch einen Tropfen Titanfluorwasserstoffsäure wurde die alkalische Reaktion wieder weggenommen. Die klare Flüssigkeit wurde in einer Platinschale im Vakuum über Schwefelsäure der freiwilligen Verdunstung überlassen, wobei sich im Verlaufe einiger Tage wasserhelle Kristalle des oben genannten Salzes abschieden, die mit Wasser gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet wurden.

Zur Bestimmung des Hydrazingehaltes bedienten wir uns wiederum der Titration mit Jodlösung bei Gegenwart von Alkalibicarbonat und Stärke als Indicator. Diese Analysen hatten folgendes Ergebnis:

	I.	II.
Angewandte Substanz:	0,0953 g	0,1046 g
Verbrauchte $^1/_{10}$-n-Jodlösung:	29,75 ccm	32,42 ccm
Dies entspricht:	25,1 % N_2H_4	24,9 % N_2H_4
$(N_2H_5)_2TiF_6 + 2\,H_2O$ erfordert:	24,25 % N_2H_4.	

Zur Bestimmung des Titans wurde eine abgewogene Menge des Salzes durch mehrmaliges Abrauchen mit reiner konzentrierter Schwefelsäure und nachheriges Glühen in Titandioxyd übergeführt und als solches gewogen. Diese Bestimmungen hatten folgendes Ergebnis:

	I.	II.
Angewandte Substanz:	0,1250 g	0,2962 g
Gewogenes TiO_2:	0,0373 g	0,0889 g
Dies entspricht:	61,2 % H_2TiF_6	61,6 % H_2TiF_6
$(N_2H_5)_2TiF_6 + 2\,H_2O$ erfordert:	62,15 % H_2TiF_6.	

[1]) Dies. Journ. [2] 44, 101 (1891).

Die Titanbestimmungen durch einfaches Glühen der Substanz auszuführen war hier, ebenso wie bei der Analyse des Hydroxylaminhexafluotitanats[1]), nicht angängig, weil man dabei durch Verflüchtigung von Titanfluorid große Verluste zu gewärtigen hat. Beim Behandeln mit konzentrierter Schwefelsäure tritt dagegen zunächst eine Zersetzung des Salzes in dem Sinne ein, daß Titansulfat, Hydrazinsulfat und Flußsäure entstehen, welch letztere sich sofort verflüchtigt; beim stärkeren Erhitzen entweicht dann auch das Hydrazin in Form seiner Zersetzungsprodukte, und zuletzt spaltet sich das Titansulfat in Schwefeltrioxyd und Titandioxyd. Verluste an Titan sind dabei nicht zu befürchten.

Silicofluorwasserstoffsäure, H_2SiF_6, und Titanfluorwasserstoffsäure, H_2TiF_6, sind beide nur in wäßriger Lösung, dagegen nicht in reinem Zustande bekannt. Der eine von uns wird demnächst an anderer Stelle zeigen, daß trockene Halogene, insbesondere Chlor auf Hydrazinsalze bei völligem Ausschluß von Wasser schon bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen in der Weise einwirken, daß der gesamte Hydrazinstickstoff in elementarem Zustande zusammen mit der entstehenden Halogenwasserstoffsäure entweicht, und dabei die freie, an das Hydrazin gebunden gewesene Säure in reinem Zustande entsteht. Es besteht also die Möglichkeit, Säuren, die auf anderem Wege nicht erhältlich sind, durch Einwirkung von trockenem Halogen auf ihre Hydrazinsalze darzustellen. Es soll insbesondere versucht werden, auf diesem Wege aus dem soeben beschriebenen wasserfrei kristallisierenden Diammoniumhexafluosilicat die wasserfreie Kieselfluorwasserstoffsäure herzustellen.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 78, 341 (1908).

Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Christiania.

Über einige Derivate von Äthyl- und Isopropylbenzol;

von

Erling Schreiner.

Bödtker[1]) und Gleditsch[2]) haben gezeigt, wie die Friedel-Craftssche Reaktion vorteilhaft zur Darstellung von halogensubstituierten Benzolhomologen angewendet werden kann. So wurden z. B. durch Einwirkung von Butylchlorid auf Chlor-, Brom- oder Jodbenzol unter Einfluß von Aluminiumchlorid die entsprechenden para-substituierten Halogenbutylbenzole erhalten.

Auf Veranlassung von Herrn Dr. Bödtker habe ich versucht, mit dem Äthylbenzol zu entsprechenden Resultaten zu gelangen. Die Verhältnisse gestalten sich aber in diesem Falle wesentlich anders, so daß ich von dem ursprünglichen Plan dieser Untersuchung habe abweichen müssen.

p-Äthylchlorbenzol. 240 g Äthylbromid, 600 g Chlorbenzol und 15 g Aluminiumchlorid wurden auf dem Wasserbade erhitzt, bis die berechnete Menge Bromwasserstoff, in Wasser aufgefangen, erhalten wurde. Alsdann wurde das Reaktionsgemisch in Wasser gegossen, gewaschen, getrennt, über Chlorcalcium getrocknet und destilliert. Nach mehrmaligem Fraktionieren wurden 60 g einer bei 179°—180° siedenden Flüssigkeit erhalten. Mit Chromsäure, in Eisessig gelöst, oxydiert, wurde p-Chlorbenzoesäure, Schmelzp. 234°, erhalten. Die erhaltene Flüssigkeit ist also identisch mit dem von Thöl und Eberhard[3]) auf anderem Wege erhaltenen.

---

[1]) Bull. Soc. chim. **31**, 965; **35**, 825.
[2]) Bull. Soc. chim. **35**, 1094.
[3]) Ber. **26**, 2944.

p-Äthylchlorbenzol, $p\text{-}C_6H_4\begin{cases}Cl\\C_2H_5\end{cases}$.

Sein Brechungsindex ist $n_{[D]}^{18^\circ} = 1{,}52230$, sein spezifisches Gewicht $d\,\frac{19^\circ}{4^\circ} = 1{,}0575$; die molekulare Refraktion ist somit:

$$R_m = \frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{M}{d} = 40{,}56.$$

Berechnet für C_8H_9Cl $R_m = 40{,}59$.

In rauchender Salpetersäure gelöst, liefert diese Verbindung Nitroderivate, die aber bis jetzt noch nicht zum Kristallisieren gebracht werden konnten.

Wenn man Brombenzol in derselben Weise mit Äthylbromid und Aluminiumchlorid behandelt, erhält man schließlich eine bei 199°—200° siedende Flüssigkeit. Diese lieferte aber bei der Oxydation eine Mischung von o- und p-Brombenzoesäure, und war somit kein einheitlicher Körper. In rauchender Salpetersäure gelöst, konnten daraus keine kristallinische Nitroderivate erhalten werden.

Äthylnitrobenzole. Das Äthylbenzol wurde zunächst unter Beachtung der von Bödtker[1]) für die Darstellung anderer Benzolhomologe angegebenen Bedingungen mit guter Ausbeute dargestellt: 100 g Äthylchlorid, in 300 g Benzol gelöst, wurden allmählich zu 700 g Benzol gefügt, das sich mit 15 g Aluminiumchlorid in Berührung befand. Man erhitzt auf dem Wasserbade, bis die berechnete Menge Chlorwasserstoff entwickelt war. Nach Waschen, Trocknen und Fraktionieren wurden 70—80 g Äthylbenzol, Siedep. 134°—136°, erhalten. Das Äthylchlorid läßt sich vorteilhaft durch Äthylbromid ersetzen. Man braucht dann nur 600 g Benzol zu verwenden.

o- und p-Äthylnitrobenzol sind von Beilstein und Kuhlberg[2]) durch Nitrierung des Kohlenwasserstoffs mittels einer wäßrigen Salpetersäure dargestellt worden. Ich habe einfach das Äthylbenzol in rauchender Salpetersäure gelöst und die dabei gebildeten Mononitroderivate mit Wasserdampf übergetrieben. Bei nachfolgendem Fraktionieren unter vermindertem Druck habe ich verhältnismäßig leicht die beiden gebildeten Isomere trennen können.

---

[1]) A. a. O.

[2]) Ann. Chem. 156, 206.

Unter gewöhnlichem Druck destilliert das o-Äthylnitrobenzol, $o\text{-}C_6H_4\begin{cases}NO_2\\C_2H_5\end{cases}$, bei 227°—228°.

Sein Brechungsindex ist: $n_{[D]}^{19°} = 1{,}54070$.

Das p-Äthylnitrobenzol, $p\text{-}C_6H_4\begin{cases}NO_2\\C_2H_5\end{cases}$, destilliert bei 245°—246°. Sein Brechungsindex ist $n_{[D]}^{19°} = 1{,}54583$.

Die beiden Siedepunkte sind denen von Beilstein und Kuhlberg beobachteten gleich.

Äthylaminobenzole. Bei Reduktion der beiden Nitroderivate mittels Zinn und Salzsäure entstehen die entsprechenden Aminoderivate, die auch von Beilstein und Kuhlberg[1]) beschrieben sind.

o-Äthylaminobenzol, $o\text{-}C_6H_4\begin{cases}NH_2\\C_2H_5\end{cases}$, siedet bei 210°—211°. Sein Brechungsindex ist $n_{[D]}^{22°} = 1{,}55840$.

p-Äthylaminobenzol, $p\text{-}C_6H_4\begin{cases}NH_2\\C_2H_5\end{cases}$, siedet bei 213°—214°. Sein Brechungsindex ist $n_{[D]}^{22°} = 1{,}55292$.

Ich habe zur Kontrolle diese beiden Verbindungen auch nach dem Verfahren von Pauksch[2]) dargestellt, indem ich das rohe Nitroprodukt direkt reduziert habe. Die so erhaltene Mischung der beiden Amine wurde nachher acetyliert und die Acetylderivate durch Umkristallisation aus heißem Wasser getrennt. Durch Verseifen entstanden dieselben Amine. Sie besaßen genau dieselben Siedepunkte und dieselben Brechungskonstanten wie die nach Beilstein und Kuhlberg dargestellten.

Äthyljodbenzole. Durch Diazotierung der eben beschriebenen Amine und nachfolgende Behandlung mit Jodkaliumlösung habe ich leicht die entsprechenden Jodverbindungen erhalten.

o-Äthyljodbenzol, $o\text{-}C_6H_4\begin{cases}J\\C_2H_5\end{cases}$, ist eine aromatisch riechende Flüssigkeit, die bei 226° siedet und bei −30° noch flüssig bleibt.

[1]) A. a. O. [2]) Ber. 17, 768.

	Berechnet für C_8H_9J:	Gefunden:
J	54,74 %	54,91 %.

Sein Brechungsindex ist $n_{[D]}^{22^0} = 1{,}59408$, sein spezifisches Gewicht $d\frac{16^0}{4^0} = 1{,}6189$.

Die molekulare Refraktion ist somit:

$$R_m = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = 48{,}63.$$

Berechnet für C_8H_9J: $R_m = 48{,}71$.

p-Äthyljodbenzol, $p\text{-}C_6H_4\begin{cases}J\\C_2H_5\end{cases}$,

ist eine nach Anis riechende Flüssigkeit, die bei 230° siedet, bei — 17° erstarrt und bei — 11° schmilzt.

	Berechnet für C_8H_9J:	Gefunden:
J	54,74 %	54,61 %.

Sein Brechungsindex ist $n_{[D]}^{22^0} = 1{,}59094$, sein spezifisches Gewicht $d\frac{16^0}{4^0} = 1{,}6095$.

Die molekulare Refraktion ist demnach:

$$R_m = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = 48{,}69.$$

Berechnet für C_8H_9J: $R_m = 48{,}71$.

Willgerodt und Bergdolt[1]) haben ein Äthyljodbenzol vom Siedep. 204° dargestellt, das sie für die Paraverbindung halten. Nach meinen Untersuchungen muß dies auf einem Irrtum beruhen. Übrigens sind die Siedepunktsunterschiede der Jodbenzolhomologe sehr annähernd 20°:

C_6H_5J,	Siedepunkt	189°.
$p\text{-}C_6H_4\begin{cases}CH_3\\J\end{cases}$,	„	211°.
$p\text{-}C_6H_4\begin{cases}C_6H_5\\J\end{cases}$,	„	230°.
$p\text{-}C_6H_4\begin{cases}C_3H_7\,(n)\\J\end{cases}$,	„	250°.

Es ist ersichtlich, daß die Jodverbindung von Willgerodt und Bergdolt in dieser Reihe keinen Platz finden kann.

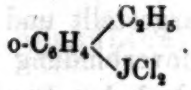
[1]) Ann. Chem. 327, 288.

Die Verbindungen des Äthylbenzols mit drei- und fünfwertigem Jod in der Parastellung sind schon von Willgerodt und Bergdolt[1]) studiert worden.

p-Äthyljodbenzol, in Chloroform gelöst, addiert leicht zwei Atome Chlor, indem das Jodidchlorid quantitativ ausfällt. Die entsprechende Orthoverbindung bleibt aber in Lösung. Dies erklärt den Umstand, daß Willgerodt und Bergdolt, von einem unreinen Äthyljodbenzol ausgehend, doch zu reinen Verbindungen mit drei- und fünfwertigem Jod haben gelangen können. Ich habe, von reinem p-Äthyljodbenzol, Siedep. 230°, ausgehend, ihre Versuche wiederholt und habe Verbindungen erhalten, die mit denjenigen von Willgerodt und Bergdolt absolut identisch sind.

Es ist mir aber auch gelungen, die entsprechenden Orthoderivate zu gewinnen. Läßt man nämlich Chlor direkt auf durch Eis abgekühltes o-Äthyljodbenzol einwirken, so bildet sich ein aus gelben Kristallen bestehendes Magma. Es ist dies das

o-Äthylphenyljodidchlorid,



Diese Verbindung ist aber sehr unbeständig. An der Luft entwickelt sie Dämpfe von Chlorwasserstoff, so daß die Analyse nur 21,33 % Chlor statt 23,41 % ergab. Beim Erhitzen zersetzt sich die Verbindung bei 63°. Sie ist in allen den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Wäre diese Eigenschaft für die o-Alkylphenyljodidchloride allgemein, so könnte man sich ihrer bedienen, um die ortho- und para-Alkyljodbenzole in bequemer Weise zu trennen. Nach Überführung in Jodidchloride in Chloroformlösung, könnte man einfach die quantitativ ausgefallene Paraverbindung absaugen und die Kristalle, bzw. das Filtrat mit Jodkaliumlösung behandeln. In der Tat haben sich schon Klages und Storp[2]) dieses Verfahrens bedient, um einige Paraalkyljodbenzole zu reinigen.

[1]) A. a. O.

[2]) Dies. Journ. [2] 65, 568 (1902).

Durch Einwirkung von Natronlauge auf das o-Äthylphenyljodidchlorid geht es allmählich, selbst bei niedriger Temperatur, in eine aus regeneriertem Jodid bestehende Flüssigkeit über. Die erwarteten Jodoso- oder Jodo-Verbindungen habe ich dabei nicht isolieren können. Die wäßrige Lösung enthält aber reichliche Mengen von Jodiniumjodat. So gibt sie mit Jodkaliumlösung einen weißen Niederschlag von Di-o-Äthylphenyljodiniumjodid, o-$[C_2H_5C_6H_4]_2J.J$, der sich bei 126° zersetzt.

Berechnet für $C_{16}H_{18}J_2$:		Gefunden:
J	54,74 %	54,73 %.

Das entsprechende Hydroxyd, das Di-o-Äthylphenyljodiniumhydroxyd, o-$[C_2H_5C_6H_4]_2J.OH$, erhält man durch Einwirkung von Silberoxyd auf das in Wasser suspendierte Jodid. Das Filtrat von dem gebildeten Jodsilber gab die charakteristischen Reaktionen der Jodiniumhydroxyde: Alkalische Reaktion, Niederschläge mit Jodkalium, Sublimat, Kaliumbichromat usw.

p-Isopropyljodbenzol, $p\text{-}C_6H_4\begin{cases}CH(CH_3)_2\\J\end{cases}$,

ist schon von Louis[1]) dargestellt und zwar durch Diazotierung der entsprechenden Aminoverbindung und nachherige Behandlung mit Jodkalium. Ich habe das Isopropylbenzol[2]) direkt nach dem Verfahren von Klages und Storp[3]) jodiert. Eine Mischung von 70 g Isopropylbenzol, 75 g Jod, 28 g Jodsäure, 70 g Wasser und 350 g Eisessig wurde ungefähr 6 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Alsdann wurde das Reaktionsgemisch in Wasser gegossen, die Jodverbindung abgetrennt, mit Natronlauge gewaschen und mit Wasserdampf destilliert. Nach wiederholtem Fraktionieren erhielt ich 100 g p-Isopropyljodbenzol, Siedep. 234°—238°.

p-Isopropylphenyljodidchlorid,

$$p\text{-}C_6H_4\begin{cases}CH(CH_3)_2\\JCl_2\end{cases}.$$

Das p Isopropyljodbenzol wurde in 5 Gewichtsteilen Chloroform gelöst und unter Eisabkühlung Chlor zugeleitet.

[1]) Ber. 16, 114.
[2]) E. Bödtker, Bull. Soc. Chim. [3] 25, 844. [3]) A. a. O.

Das abgeschiedene Jodidchlorid wurde abgesaugt und mit Chloroform gewaschen. Es bildet ein citronengelbes Pulver, schwer löslich in Chloroform, Äther und Eisessig. Es zersetzt sich bei 110°.

	Berechnet für $C_9H_{11}JCl_2$:	Gefunden:
Cl	22,37 %	22,32 %.

p-Isopropyljodosobenzol, $p\text{-}C_6H_4\begin{cases}CH.(CH_3)_2\\JO\end{cases}$,

entsteht, wenn das Jodidchlorid in einer Reibschale mit fünfprozent. Natronlauge gerieben wird. Die nach wenigen Minuten schneeweiß gewordene, voluminöse Masse wird abgesaugt, gewaschen und auf Tonteller getrocknet. Im Filtrate ist Jodiniumjodat vorhanden, dessen Menge um so größer ist, je länger die Einwirkung der Natronlauge gedauert hat. Die Jodosoverbindung zersetzt sich bei 165°.

Sie ist in den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslich, löst sich aber leicht in Eisessig.

	Berechnet für $C_9H_{11}JO$:	Gefunden:
O	6,10 %	5,90 %.

p-Isopropyljodosobenzolacetat, $p\text{-}C_6H_4\begin{cases}CH(CH_3)_2\\J(CH_3COO)_2\end{cases}$,

bildet sich, wenn die Lösung der Jodosoverbindung in Eisessig im Vakuum über Ätzkali zur Trockne eingedampft wird. Der Ester bildet weiße Kristalle, die bei 89° schmelzen.

	Berechnet für $C_{13}H_{17}JO_4$:	Gefunden:
aktives O	4,39 %	4,53 %.

p-Isopropyljodobenzol, $p\text{-}C_6H_4\begin{cases}CH(CH_3)_2\\JO_2\end{cases}$.

10g Jodidchlorid wurden mit 150 ccm Natriumhypochloritlösung geschüttelt; nach 36 Stunden wurde abfiltriert und das Produkt aus heißem Wasser umkristallisiert. Es erscheint dann als weiße, an der Luft sehr beständige Kristallnädelchen, die sich in Eisessig lösen und bei 191° explodieren. Bei Einwirkung von trocknem Schwefelwasserstoff verpufft es unter Feuererscheinung.

	Berechnet für $C_9H_{11}JO_2$:	Gefunden:
O	11,51 %	11,57 %.

Di-p-Isopropylphenyljodiniumjodid,
$p\text{-}[C_6H_4CH(CH_3)_2]_2J.J.$

Werden äquimolekulare Mengen der Jodoso- und der Jodoverbindung mit feuchtem Silberoxyd behandelt, wird eine Jodiniumbase kaum gebildet. Das entsprechende Jodid wird aber leicht gebildet, wenn das Jodidchlorid über Nacht mit 5-prozent. Natronlauge stehen gelassen, die Jodosoverbindung alsdann abfiltriert und das Filtrat mit Jodkalium gefällt wird. Aus heißem Wasser umkristallisiert, erscheint das Jodid in weißen Kristallnädelchen, die sich bei 140° zersetzen.

	Berechnet für $C_{18}H_{22}J_2$:	Gefunden:
J	51,60%	52,01%.

Wird das Jodid mit Silberoxyd und Wasser zerrieben, so erhält man eine Lösung der freien Base, Di-p-Isopropylphenyljodiniumhydroxyd, $p\text{-}[C_6H_4.CH(CH_3)_2]_2-J.OH$, die die gewöhnlichen Reaktionen der Jodiniumbasen gibt.

Schüttelemulsionen;

von

R. Fanto und **M. J. Stritar.**

(Aus dem chemischen Laboratorium der Hochschule für Bodenkultur in Wien.)

Gelegentlich unserer Arbeiten „Zur Theorie des Verseifungsprozesses" waren uns als besonders zeitraubend und störend eine Reihe von Emulsionen aufgetreten, die, wohl verschieden hinsichtlich Entstehung, Aussehen und Haltbarkeit, doch alle das gewünschte rasche Fortschreiten unserer Arbeiten unangenehm verzögerten. Der begreifliche Wunsch, sie zu vermeiden, oder wenigstens ihre Trennung zu beschleunigen, hat uns bewogen, eine Reihe von Versuchen anzustellen, über die wir nun berichten wollen, obwohl wir dieselben nicht abgeschlossen haben. Eine uns erst im Referat bekannt gewordene vorläufige Mitteilung von Wa. Ostwald: Beiträge zur Kenntnis der Emulsionen[1]) veranlaßt uns, sie nicht weiter fort-

[1]) Z. f. Chem. u. Ind. d. Kolloide 6, 103—109; Ch. C. 1910, I, S. 1092.

zusetzen, um so mehr, als ihre weitere Verfolgung auf rein physikalisches Gebiet führen würde.

Die Tatsache, daß Emulsionen aus denselben Bestandteilen verschiedenes Verhalten aufweisen können, deutet darauf hin, daß sich aus ihnen unter verschiedenen Umständen verschieden geartete Emulsionen bilden können und eine kurze Überlegung führt auch zu dem Resultate, daß aus zwei sich emulgierenden Bestandteilen, z. B. aus einer wäßrigen Lösung *W* und einem Lösungsmittel von lipoidem Typus *L* zweierlei verschiedene Emulsionsarten zu erwarten sind: *W* in *L* und *L* in *W*, in einem Falle also *L*, im anderen *W* die Trennphase bilden wird. Schließlich wäre auch noch eine Koexistenz von *WL* + *LW* denkbar.

In erster Linie befaßten wir uns damit, die ganz außerordentliche Beständigkeit mancher Emulsionen zu ergründen, die oft sehr viskos, manchmal geradezu gallertartig waren, ohne daß die Verteilung[1]) von besonderer Feinheit oder die Trennphase (Dispersionsmittel) von besonderer Zähflüssigkeit war. Wir machten dabei die Beobachtung, daß schäumende Flüssigkeiten als Trennphase die beständigsten Emulsionen ergaben, und daß Zusätze, die das Schäumen verhinderten, auch die Emulsionierung beeinträchtigten; Emulsionen, in denen die Trennphase Wasser ist, sind, ceteris paribus, bedeutend haltbarer, als jene, die das Lipoid als Dispersionsmittel enthalten. Mit ziemlicher Sicherheit wird die Beständigkeit solcher Emulsionen in der Häutchen bildenden Eigenschaft der als Trennphase auftretenden Flüssigkeit zu suchen sein, gleichgiltig ob diese auf relativ großer Oberflächenzähigkeit[2]) oder auf dem Erscheinen von festen Häuten in der Oberfläche[3]) beruhen mag. Von den beiden möglichen Emulsionsarten — wir bezeichnen den Typus Wasser in Lipoid (*W*, *L*) als erste, Lipoid in Wasser (*L*, *W*) als zweite Art, ohne auf diese Bezeichnung irgend welchen Wert zu legen — wird also diejenige die beständigere sein und daher auch am häufigsten beobachtet werden, bei der die mehr zur Häutchenbildung neigende, größere Oberflächen-

[1]) Der Durchmesser der Tröpfchen in den von uns untersuchten Fällen betrug meistens zwischen 10 und 30 μ.

[2]) Chwolson, Lehrb. d. Physik I, S. 578.

[3]) Ramsden, Z. physik. Chem. 47, 336 (1904).

zähigkeit aufweisende Flüssigkeit die Trennphase bildet, um so mehr, als ein höherer Grad dieser Eigenschaft die eigene Dispersion erschwert. Hierfür spricht folgender Versuch. Gießt man in ein reines Gefäß erst Benzol, dann wäßrige Saponinlösung, so ist Emulsionierung fast nicht, oder nur schwierig zu erreichen, weil bei dieser Arbeitsweise auch die beständigere zweite Art nicht entstehen kann (Wa. Ostwald a. a. O.); das oberflächenzähe Wasser tritt daher mit Vorliebe als Trennphase auf.

Die zur Beschleunigung der Trennung empfohlenen Mittel Alkohol, Äther . . ., Aussalzen, Erwärmen, Zentrifugieren wirken durch Vergrößerung der die Scheidung herbeiführenden Kräfte und durch Verminderung des Reibungswiderstandes, indem sie die Viskosität der Trennphase herabsetzen; sie können auch (wie Alkohol, Äther) die Oberflächenzähigkeit derselben beeinträchtigen oder vorhandene feste Häutchen lösen. Wir fügen ihnen nun ein neues hinzu, das in seiner Anwendung zwar auf Emulsionen erster Art mit nicht oder schlecht leitendem Dispersionsmittel beschränkt ist, aber von der Menge der zu scheidenden Emulsion unabhängig ist, rasch wirkt und Zusätze vermeidet, die mitunter aus verschiedenen Gründen unerwünscht sein mögen.[1])

Es ist dies die Einwirkung elektrischer Ströme von höherer Spannung, sei es in Form eines kontinuierlichen Stromes oder intermittierender Entladungen eines Induktoriums. Auch ein starkes elektrisches Feld hat befriedigende Wirkung ergeben.

Wir verfuhren gewöhnlich in folgender Weise: Von den Polkettchen des Rühmkorffschen Funkeninduktors (wir verwendeten einen von 5 mm und einen von 50 mm Funkenlänge) wird das eine um den Hahn des Scheidetrichters[2]) geschlungen, dessen Schliff mit Wasser oder sonst einem Leiter befeuchtet worden ist, das andere in die Öse eines Drahtes gehängt, der durch einen die Öffnung des Scheidetrichters verschließenden Kork hindurchgeht. Der Draht wird so verschoben, daß sein Ende in die

[1]) Das Verfahren hat sich nach einer Privatmitteilung von Herrn Dr. Fr. Neuwirth (Donawitz), der dasselbe seit Oktober vorigen Jahres bei der Untersuchung von Schmierölen anwendet, in der Praxis bewährt.

[2]) Aus nicht zu dünnem Glase, weil dieses sonst durchschlagen werden könnte!

Emulsion, nicht aber in eventuell bereits abgeschiedenes Lipoid oder Wasser reicht. Beim Einschalten des Stromes erfolgt die Trennung in der Regel momentan, bei größeren Mengen mitunter so heftig, daß die Flüssigkeit Wellen wirft; bei viskosen Komponenten erfolgt sie wesentlich langsamer; wenn die Tröpfchen ziemlich groß und durch dickere Schichten viskosen Dispersionsmittels getrennt sind, kann man beobachten, wie der Funke die Zwischenschicht durchschlägt, die Tröpfchen sich ausbuchten, sich nähern und zusammenfließen; manchmal schließt sich allerdings die Schicht wieder zu — wahrscheinlich würde in diesem Falle ein kräftigerer Strom zum Ziele führen. Will man mit Eprouvetten (dickwandigen) arbeiten, so stellt man sie zweckmäßig in einen leitenden Fuß oder sonstigen Halter, der mit einem Pole des Induktionsapparates verbunden wird, während man im übrigen wie früher verfährt. Bei Verwendung eines kontinuierlichen Stromes[1]) ist der Effekt ein ähnlicher; sobald die beiden (voneinander natürlich isolierten) Drähte in die Emulsion tauchen, tritt auch sofort Trennung derselben ein, aber nicht durch die ganze Masse, sondern nur soweit als die Drähte eintauchen; man bewegt sie daher vorteilhaft rührend auf und ab. Für Eprouvettenversuche reichte uns auch meist das elektrische Feld zwischen den Polklemmen unseres größeren Rühmkorffschen Induktors aus.

Während es häufig den Eindruck macht, als ob es sich hier lediglich um ein mechanisches Durchschlagen und Zerreißen der Trennschicht (Oberflächenhäutchen) handelte, kann man auch Wirkungen beobachten, die an das bekannte Niederschlagen des Rauches oder Nebels erinnern, das in der Nähe eines geladenen Konduktors beobachtet wird und praktische Anwendung gefunden hat. Behandelt man z. B. durch äußerst fein verteilte Wassertröpfchen milchig getrübtes Benzol (die bei der Destillation wasserhaltigen Benzols zuerst übergehenden Anteile, die sich erst nach längerem Stehen klären) auf die angegebene Weise, so klärt sich die Flüssigkeit nach wenige Minuten dauernder Einwirkung vollkommen, die Wassertröpfchen werden an die Gefäßwandung getrieben, bleiben dort haften und das Benzol kann klar abgegossen werden.

[1]) Wir verwendeten Gleichstrom von 220 Volt unter Vorschaltung eines Lampenwiderstandes.

Wa. Ostwald hat in seiner schönen Arbeit (a. a. O.) einen Weg gezeigt, innerhalb der durch das Mengenverhältnis gezogenen Grenzen entweder die dem organisch arbeitenden Laboratoriumschemiker meist sympathischere, weniger haltbare und, wie wir eben gezeigt haben, elektrisch leicht trennbare erste, oder die für manche technische Zwecke erwünschte dauerhaftere zweite Art darzustellen. Wir müssen hierzu bemerken, daß es uns nicht gelungen ist, aus Wasser und benzolischer Wachslösung in einem mit konzentrierter Schwefelsäure, Wasser, Alkohol und Äther sorgfältigst gereinigtem Gefäße eine Emulsion zweiter Art herzustellen, wenn ungefähr gleich viel von beiden Phasen genommen wurde, gleichgültig, welche zuerst in das Gefäß gebracht wurde; wir glauben, daß die Bildung einer bestimmten Emulsionsart unter den von Wa. Ostwald angegebenen Bedingungen zuverlässig nur dann eintreten wird, wenn die emulsionsbildenden Fähigkeiten beider Bestandteile gleich oder ähnlich sind; es erscheint aber wahrscheinlich, daß z. B. bei Emulsionen aus Saponin oder Seifenlösungen mit dünnen Fett-Benzollösungen dieses Verhältnis eine Verschiebung erleiden wird.

Eug. Bamberger: Berichtigung.

Ich teilte kürzlich[1]) einige Versuche über die Einwirkung von Salzsäure auf Natriumnitrit mit, wie solche im techn.-chem. Labor. des eidgen. Polytechnikums von Herrn Vonderwahl ausgeführt wurden. Hr. Prof. Bosshard, der die betreffenden Versuche leitete, machte mich auf einen Rechenfehler seines Schülers aufmerksam. Es muß[2]) heißen:

Statt	0,006 g Cl	. . . .	0,036 g Cl
„	0,0094 g Cl	. . . .	0,0564 g Cl
„	0,0028 g Cl	. . . .	0,0168 g Cl
„	0,0035 g Cl	. . . .	0,021 g Cl
„	0,0054 g Cl	. . . .	0,032 g Cl

Obwohl das frühere Resultat

„Salpetrige Säure wirkt unter den in Frage kommenden Bedingungen nicht in quantitativ nennenswertem Maß auf 23-prozent. Salzsäure ein“

durch diesen Fehler nicht berührt wird, glaubte ich doch, im Interesse des Herrn Vonderwahl die älteren Zahlen berichtigen zu sollen; die Kontrolle der oben angeführten verdanke ich der Freundlichkeit von Prof. Bosshard. Ich selbst bin seit einer vor 6 Jahren ausgeführten Gehirnoperation außerstande, selbst so einfache Rechnungen zuverlässig auszuführen.

Zürich, April 1910.

[1]) Dies. Journ. [2] 81, 262 (1910). [2]) A. a. O. S. 263 u. 264.